

MEDICAL ROOM
SERIAL LIBRARY
UNIV. OF MICH.

ANNALEN DER PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 72 HEFT 8
DER GANZEN REIHE 377. BANDES 8. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1923 erscheinen Bd. 70, 71, 72 und 73 à 8 Hefte. Preis von Band 72 für Belgien u. Luxemburg Fr. 60.—, Frankreich Fr. 50.—, Dänemark Kr. 18.—; England £ -16-; Finnland Marka 100.—; Holland fl. 10.—; Japan £ -16-; Italien Lire 60.—; Norwegen Kr. 20.—, Schweden Kr. 14.—; Schweiz Fr. 20.—, Spanien Pes. 20.—; U.S.A. \$ 4.—.

Ausgegeben im November 1923.

Inhalt.

	Seite
1. Gerhard C. Schmidt und Roland Walter. Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. Abhandlung IV . . .	565
2. A. Karolus. Untersuchung über das kontinuierliche Röntgenspektrum bei verschiedenen Entladungsfrequenzen . . .	595
3. Friedrich von Rautenfeld. Zur Elektrizitätsleitung in Kristallen . . .	617
Namenregister zum Jahrgang 1923 . . .	629

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

de
ni
ni
De
de
St
st
zu
lic
ge
ni
m
de
dr
A
in
V
D
m
St

tu
dr
—

1
a

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 72.

1. *Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen.* *Abhandlung IV;* *von Gerhard C. Schmidt u. Roland Walter.*

§ 1. Einleitung.

Wie der eine von uns¹⁾ nachgewiesen, sind die Dämpfe der leichtflüchtigen Halogensalze des Cadmiums, Zinks, Ammoniums, Eisens und Aluminiums selbst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gute Leiter der Elektrizität, dagegen die Dämpfe der Quecksilber-, Zinn-, Antimonhalogensalze, ferner des Arseniks, Jods usw. und aller untersuchten organischen Substanzen Isolatoren. Die Leitfähigkeit änderte sich sehr stark mit der Zeit; meistens nahm sie mit der Zeit anfangs zu, erreichte ein Maximum, um darauf zu fallen, bis sie schließlich längere Zeit ungefähr konstant blieb. In Abh. II konnte gezeigt werden, daß die Leitfähigkeit unter bestimmten, aber nicht genau festzustellenden Bedingungen konstant war. Die mit der Zeit erfolgende Zunahme der Leitfähigkeit wurde darauf zurückgeführt, daß der Dampf eine gewisse Zeit bedurfte, um bis zur Sonde zu gelangen, und die dann beobachtete Abnahme darauf, daß infolge Kleinerwerdens der Oberfläche infolge Zusammenbackens der Teilchen, Verdampfung usw. die Verdampfungsgeschwindigkeit abnahm; infolgedessen sollte die Dampfdichte in dem Raume, in welchem die Leitfähigkeit gemessen wurde, allmählich kleiner werden und damit auch die Stromstärke.

In der folgenden Abhandlung III wurde versucht, rekapitulierbare Werte zu erhalten. Trotzdem die Experimente auf das mannigfachste modifiziert wurden, gelang dies nicht. Die

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **35**. S. 401, 1911; **41**. S. 673, 1913; **66**. p. 341, 1918. Im folgenden bezeichnen wir diese Abhandlungen als Abh. I, II und III.

erhaltenen Zahlen wichen selbst unter den gleichen Versuchsbedingungen um Hunderte von Prozent voneinander ab. Unter diesen Umständen verliert jede Erklärung der beobachteten Erscheinungen sehr an Sicherheit; dies gilt auch von der oben gegebenen.

Da die Salze des Zn, Cd usw. sich leicht zersetzen, so war es möglich, daß die chemische Zersetzung die Ionen liefere. Wenn der Zerfall nicht regelmäßig und bei den verschiedenen Beobachtungsreihen nicht mit derselben Geschwindigkeit erfolgte, so würde sich die Inkonstanz der erhaltenen Werte und ihre Nichtrekapitulierbarkeit leicht erklären. Dann wäre aber zu erwarten, daß man auch für alle anderen physikalischen Größen keine konstanten Werte erhalten würde. Um dies zu prüfen, wurden die Dampfdrucke gemessen. Es hat sich ergeben, daß, wenn man sorgsam Sauerstoff fernhält, man beim CdJ_2 gut konstante Werte erhält; auch waren nach tagelangem Erhitzen keine nennenswerten Mengen von freiem Jod nachzuweisen. Dagegen zersetzten sich alle anderen Salze des Cd und Zn. Die Erwartung, daß man für die Leitfähigkeit beim CdJ_2 bei Fernhaltung von O konstante Werte bekommen würde, hat sich nicht bestätigt. Wir haben daraufhin die Erscheinung genauer untersucht und hat sich dabei das überraschende Ergebnis ergeben, daß die oben erwähnten Salze nur positive Ionen aussenden.

A. Dampfdrucke der Halogensalze des Zn und Cd.

§ 2. Versuchsanordnung zur Messung der Dampfdrucke.

Zur Messung der kleinen Dampfdrucke, die allein in Frage kamen, war nur die Strömungsmethode geeignet. Die zu untersuchende Substanz befand sich in einem U-Rohr *A* (Fig. 1), das durch zwei luftdicht schließende Schliffe mit dem Gaszuleitungsrohr *B* und dem Ableitungsrohr *C* verbunden war. Außerdem waren die Schliffe noch durch zwei Stahlfedern fest aufeinandergepreßt. Im Zuleitungsrohr befanden sich Kupfer- und Silberspäne, damit das Gas die Temperatur des Ofens schnell annahm. In das Ableitungsrohr *C* ragte bis möglichst nahe an das U-Rohr heran, eine dünne Glasröhre, die zur Aufnahme des Thermoelements diente. Der ganze Apparat bestand aus Quarz und bei späteren Versuchen aus

schwer schmelzbarem Glase und wurde zwecks Erhitzung in einen langen elektrischen Ofen gebracht, dessen freie Stellen mit Asbest gefüllt waren. Die Ausführung des Versuchs war die übliche¹⁾; es erübrigen sich daher weitere Angaben; nur erwähnt soll werden, daß der hindurchströmende Stickstoff auf das sorgfältigste von jeder Spur Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit wurde, da diese die Salze zersetzten. Die Thermoelemente wurden mit schmelzendem Eis, siedendem Wasser und Schwefel und mit Hilfe der Schmelzpunkte des Pb, Sn, Cd und Zn geeicht. Die zu untersuchenden Salze waren von Kahlbaum-Berlin und Merck-Darmstadt bezogen. Die Bestimmungen wurden mit beiden Präparaten bei denselben Temperaturen durchgeführt, um sicher zu sein, daß keine Verunreinigungen die Resultate fälschten. Zur Berechnung des Dampfdrucks aus dem Gewichtsverlust des U-Rohrs wurde das Verfahren von Pfandler²⁾ benutzt.

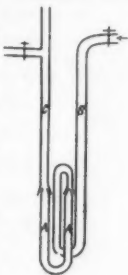


Fig. 1.

§ 3. Dampfdrucke des Quecksilberchlorids.

Behufs Prüfung des Apparats wurden die Dampfdrucke des Quecksilberchlorids gemessen, von dem schon Bestimmungen von Richter³⁾, Stelzner⁴⁾, Arctowski⁵⁾ und Niederschulte⁶⁾ vorliegen. Richter arbeitete nach der statischen, Stelzner nach der dynamischen, Arctowski und Niederschulte nach der Strömungsmethode. Für die im folgenden innegehaltenen Temperaturen kommen nur die Werte von Niederschulte in Betracht.

Die folgende Tab. I und II enthalten die Messungen. In denselben bedeuten

1) Vgl. Niederschulte, Diss. Erlangen 1903, Robert Naumann, Diss. Berlin 1907, L. Pfandler, Wied. Ann. **63**, p. 36, 1897.

2) L. Pfandler a. a. O.

3) Richter, Chem. Ber. **19**, p. 1057, 1886.

4) Stelzner, Diss. Erlangen 1901.

5) Arctowski, Zeitschr. anorg. Ch. **7**, p. 167, 1894.

6) Niederschulte, Diss. Erlangen 1903.

t = Versuchstemperatur, also Temperatur des elektrischen Ofens,

q = Gewichtsverlust des Salzes im U-Rohr,

v = das im Gasometer gemessene Volumen Luft bzw. N_2 , welches über das Salz geleitet wurde,

$P = h + p$ = Partialdruck der Luft + Partialdruck des Salzes,

τ = Temperatur des Wassers im Gasometer,

D = Dauer des Versuchs in Stunden,

p = der mit Hilfe der Formeln von Pfaundler aus den Messungen sich ergebende Dampfdruck.

Tabelle I.

$HgCl_2$			Cu/Constantan-Thermoelement			
t	q	v	P	τ	D	p
100°	0,0159	10 Lit. Luft	760,74	19,5°	3	0,1092
	0,0169	„	762,08	19,5	4	0,1160
	0,0171	„	760,74	19,5	6	0,1174
115°	0,0484	„	760,45	19,5	3	0,3323
	0,0484	„	761,74	20,5	4	0,3286
	0,0471	„	750,81	21,5	6	0,3269
128°	0,1074	„	753,1	19,5	3	0,7375
	0,1025	„	757,15	19,5	4	0,7038
	0,1049	„	760,09	19,5	6	0,7202
140°	0,2222	„	750,75	20,5	3	1,534
	0,2181	„	755,4	18	4	1,487
	0,212	„	747,9	18,5	6	1,450
155°	0,4942	„	754,9	16	3	3,341
	0,5056	„	761,74	17	4	3,432
	0,491	„	763,3	18	6	3,349
170°	0,9652	„	764,07	19	4	6,597
	1,0264	„	765,01	17	6	6,967
	0,9642	„	763,3	18	8	6,576
180°	1,53	„	764,67	18	4	10,43
	1,4268	„	764,07	19	6	9,751
	1,4544	„	764,82	17	8	9,873

Tabelle II.

HgCl₂

Pt/Pt-Rh-Element

<i>t</i>	<i>q</i>	<i>v</i>	<i>P</i>	<i>τ</i>	<i>D</i>	<i>p</i>
100°	0,0160	10 Lit. Luft	752,76	17,5°	4	0,1089
	0,0138	10 „ N ₂	752,8	19	4	0,0943
	0,0173	10 „ Luft	762,51	16,5	4	0,1171
	0,0157	10 „ „	764,18	17	3	0,1066
128°	0,1065	10 „ Luft	754,78	16,5	4	0,7215
	0,0925	10 „ N ₂	752,8	20	4	0,6371
	0,087	10 „ N ₂	763,7	20	4	0,668
140°	0,209	10 „ Luft	767,35	16	4	1,412
	0,198	10 „ „	767,35	18,5	3	1,353
155°	0,4581	10 „ Luft	754,78	17,5	4	3,097
	0,5035	10 „ N ₂	757,96	17	4	3,418
170°	1,0228	10 „ Luft	754,78	18,5	4	6,994
	1,135	10 „ N ₂	764,14	16,5	6	7,704
	1,0898	10 „ N ₂	763,7	18	4	7,433
	1,0448	10 „ Luft	765,7	19	6	7,16
	0,9542	10 „ „	765,7	21	4	6,603
180°	1,626	10 „ Luft	768,1	18	6	11,09
	1,490	10 „ „	766,53	20	4	10,26

Als Mittelwerte aus sämtlichen Bestimmungen ergeben sich die folgenden Zahlen:

Tabelle III.

<i>t</i>	<i>p</i>
100°	0,1099
115	0,3293
128	0,696
140	1,447
155	3,346
170	7,142
180	10,212

Mit Hilfe dieser Zahlen wurden die Konstanten der Formel von Dupré-Hertz

$$\log p = k - m \log T - \frac{n}{T}$$

und von Nernst

$$\log p = -\frac{A}{T} + B$$

berechnet. Es ergaben sich die Werte

$$\begin{aligned} k &= 70. \quad 196 \quad 043 \quad 03 \\ m &= 19. \quad 658 \quad 748 \quad 62 \\ n &= 7660. \quad 848 \quad 596 \quad 85 \\ \text{und } A &= 4228. \quad 984 \quad 024 \quad 72 \\ B &= 10. \quad 989 \quad 946 \quad 21 \end{aligned}$$

Wie gut die beiden Formeln die Versuche wiedergeben, geht aus folgender Tabelle hervor:

Tabelle IV.

<i>t</i>	Dupré-Hertz	Nernst	beob.
100°	0,1099	0,1061	0,1099
115	0,3151	0,3094	0,3293
128	0,7196	0,698	0,696
140	1,447	1,414	1,447
155	3,206	3,23	3,346
170	6,576	6,98	7,142
180	10,745	11,33	10,212

Mit Hilfe der Formel von Dupré-Hertz und Nernst wurden die Zwischentemperaturen berechnet und mit den Werten von Niederschulte¹⁾ verglichen.

Tabelle V.

HgCl₂.

<i>t</i>	<i>p</i> Dupré-Hertz	<i>p</i> Niederschulte	<i>p</i> Nernst	<i>p</i> graphisch
100°	0,1099	0,10	0,1061	0,11
110	0,224	0,19	0,223	0,22
120	0,437	0,38	0,426	0,43
130	0,812	0,77	0,788	0,79
140	1,447	1,35	1,414	1,45
150	2,480	2,37	2,468	2,49
160	4,107	3,87	4,20	4,30
170	6,576	6,20	6,98	7,14
180	10,745	9,75	11,33	10,21

1) Bei der Nachrechnung der Niederschulteschen Zahlen ergaben sich Unstimmigkeiten zwischen seinen und unseren Rechnungen. Leider konnte die eventuelle Fehlerquelle nicht festgestellt werden, da Niederschulte in fast allen Fällen seine Beobachtungsdaten nicht genügend ausführlich angegeben hat.

Die Werte von Niederschulte sind durchweg niedriger als unsere; da wir aber viel mehr Bestimmungen ausgeführt und die Versuchsbedingungen viel mehr variiert haben, halten wir unsere Zahlen für die zuverlässigeren.

Wie aus den einzelnen Beobachtungen der Tab. I und II hervorgeht, sind die Differenzen unter den zu einer bestimmten Temperatur gehörenden Dampfdrucken nicht unbeträchtlich, trotzdem dürfte die angewandte Methode ausreichen, um zu entscheiden, ob die Cadmium- und Zinksalze konstante Dampfdrucke geben, oder ob dies infolge der Zersetzung nicht der Fall ist. Tatsächlich läßt sich, wie aus dem folgenden hervorgeht, mit Sicherheit ein diesbezüglicher Schluß ziehen.

§ 4. Dampfdrucke des Jodcadmiums.

Tabelle VI.

CdJ ₂			Cu/Const-Element			
<i>t</i>	<i>q</i>	<i>v</i>	<i>P</i>	<i>τ</i>	<i>D</i>	<i>p</i>
343°	0,0087	8 Lit. N ₂	756,29	28°	2,4	0,0579
	0,0085	8 „ „	757,18	27	3,2	0,0563
	0,0089	8 „ „	746,92	31	4,8	0,0603
352,4	0,0148	8 „ „	757,12	31	2,4	0,1002
	0,0165	8 „ „	749,08	27,5	3,2	0,1070
	0,0162	8 „ „	761,08	28	4,8	0,1077
362,2	0,0285	8 „ „	758,46	26	4,8	0,1878
	0,0274	8 „ „	758,29	26	3,2	0,1803
	0,0281	8 „ „	757,39	25	2,4	0,1839
385,4	0,0398	5 „ „	756,97	27	4	0,4214
	0,0424	5 „ „	756,05	29	3	0,4539
406,2	0,0740	5 „ „	751,47	24	3	0,7623
	0,0728	5 „ „	755,67	24,5	4	0,7605
426,7	0,1261	5 „ „	755,08	28,5	4	1,346
	0,1266	5 „ „	754,95	27	2	1,340

Tabelle VII.

CdJ ₂			Pt/Pt-Rh-Element			
<i>t</i>	<i>q</i>	<i>v</i>	<i>P</i>	<i>τ</i>	<i>D</i>	<i>p</i>
350°	0,0128	8 Lit. N ₂	759,38	25°	3,2	0,084
	0,0102	6 „ „	759,38	23,5	2,4	0,088
365	0,0335	8 „ „	760,45	19	3,2	0,2127
	0,0334	8 „ „	760,05	22	3,2	0,2153
	0,0334	8 „ „	755,8	22	2,4	0,2153
372	0,0272	5 „ „	745,55	22	2,4	0,2806
	0,0415	8 „ „	745,42	24	4	0,2703
390	0,056	6 „ „	761,66	23,5	2,4	0,484
	0,0613	6 „ „	753,97	21	2,4	0,524
410	0,098	6 „ „	753,68	22	2,4	0,831
	0,0814	5 „ „	757,25	22	2,0	0,839
430	0,1782	6 „ „	755,97	22	2,4	1,532
	0,145	5 „ „	749,24	21	2,5	1,489
450	0,2865	5 „ „	753,35	21	2	2,943
	0,2803	5 „ „	752,72	22	3	2,891

Als Mittelwerte von *p* für die einzelnen Temperaturen ergeben sich folgende Zahlen:

Tabelle VIII.

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>p</i> Du.-H.	<i>p</i> Nernst
343	0,0582	—	—
350	0,0860	0,1078	0,106
352,4	0,1050	—	—
362,2	0,1840	—	—
365	0,2144	0,1954	0,1847
372	0,2750	0,2542	0,237
385,4	0,4376	—	—
390	0,504	0,481	0,440
406,2	0,761	—	—
410	0,835	0,917	0,842
426,7	1,343	—	—
430	1,510	1,649	1,553
450	2,917	2,818	2,77

Die Konstanten der Formel von Dupré-Hertz waren

$$\begin{aligned} k &= 96. \quad 192 \quad 072 \quad 42 \\ m &= 26. \quad 646 \quad 978 \quad 81 \\ n &= 14188. \quad 771 \quad 063 \quad 73 \end{aligned}$$

und die der Formel von Nernst

$$\begin{aligned} A &= 6381. \quad 647 \quad 404 \quad 46 \\ B &= 9. \quad 268 \quad 968 \quad 91 \end{aligned}$$

Wie aus der Tab. VIII hervorgeht, geben die beiden Formeln die Versuche nicht so gut wieder, wie die Beobachtungen von HgCl_2 .

Mit Hilfe dieser beiden Formeln und mittels graphischer Interpolation wurden folgende Werte interpoliert.

Tabelle IX.

Cd J_2

t	p Dupré-Hertz	p Nernst	p graphisch
350	0,1078	0,106	0,086
360	0,161	0,154	0,160
370	0,236	0,221	0,255
380	0,340	0,313	0,365
390	0,481	0,440	0,504
400	0,669	0,612	0,660
410	0,917	0,842	0,835
420	1,238	1,149	1,090
430	1,649	1,553	1,51
440	2,168	2,08	2,19
450	2,818	2,77	2,92

Vergleicht man die zu den einzelnen Temperaturen gehörenden Beobachtungen von Tab. VI und VII miteinander, so erkennt man, daß sie übereinstimmen. Die Fehler der einzelnen Beobachtungen sind nicht größer, als beim HgCl_2 . Die Zahlen beweisen, daß CdJ_2 sich nicht beim Erhitzen in nennenswerter Weise zersetzt.

§ 5. Dampfdrucke des CdBr_2 und der übrigen Halogensalze des Zn und Cd.

Das Salz wurde während der ganzen Beobachtungsreihe, die bei 450° durchgeführt wurde, nicht erneuert; bei 480° be-

ziehen sich die ersten 6 Beobachtungen auf ein- und dieselbe Füllung, darauf wurde das U-Rohr mit frischem Salz beschickt

Tabelle X.

CdBr₂

<i>t</i>	<i>q</i>	<i>v</i>	<i>P</i>	<i>τ</i>	<i>D</i>	<i>p</i>
450°	0,0083	6 Lit. N ₂	755,41	22°	3	0,09592
	0,0215	8 „ „	752,21	19,5	3,2	0,1842
	0,028	8 „ „	753,5	22	3,2	0,2428
	0,021	6 „ „	753,5	23	2,4	0,2441
	0,0304	8 „ „	757,01	19,5	4	0,2604
	0,0305	8 „ „	756,8	21,5	3,2	0,2638
	0,0268	7 „ „	757,39	21	3,4	0,2642
	0,0414	6 „ „	742,81	21,5	2,4	0,4777
480°	0,0516	7 „ „	752,56	18	2,8	0,5016
	0,0669	7 „ „	752,93	21	3,5	0,6590
	0,0826	7 „ „	758,22	19	2,8	0,8066
	0,082	6 „ „	765,15	18,5	2,4	0,9350
	0,0817	6 „ „	764,45	22	2,4	0,944
	0,0373	6 „ „	760,96	17,5	2,4	0,422
480°	0,0519	6 „ „	759,12	23	5	0,603
	0,0456	6 „ „	755,55	19	2,4	0,520

und eine zweite Reihe bei 480° durchgeführt. Man erkennt aus der Tabelle

1. Der Dampfdruck nimmt mit der Dauer der Erhitzung zu.
2. Der Dampfdruck ist um so größer, je öfter das Salz vorher erhitzt worden ist.

Offenbar zersetzt sich das Salz selbst in reinem Stickstoffstrome und ist es daher nicht möglich, zuverlässige Werte für den Dampfdruck zu erhalten. Mercksche und Kahlbaumsche Präparate verhielten sich gleich; es erübrigt sich daher, weitere Zahlen anzugeben.

CdCl₂, ZnJ₂, ZnBr₂ und ZnJ₂ zersetzten sich ebenfalls und differierten die Dampfdrucke von Versuch zu Versuch.

Aus den §§ 4 und 5 ergibt sich somit: *Cadmiumjodid zersetzt sich nicht in einer N-Atmosphäre; infolgedessen lassen sich die Dampfdrucke dieses Salzes messen. Alle übrigen Halogen-*

salze des Zn und Cd zersetzen sich und ist es daher nicht möglich, deren Dampfdrucke zu bestimmen.

Es erschien noch von Interesse eine zweite physikalische Konstante von CdJ_2 zu bestimmen, um zu prüfen, ob auch bei Messung derselben rekapitulierbare Werte erhalten würden. Zu dem Zweck wählten wir den Schmelzpunkt. Er wurde in bekannter Weise mit Hilfe des elektrischen Ofens bestimmt; er war nicht sehr ausgeprägt, da das CdJ_2 bei höheren Temperaturen plastisch ist. In 7 Reihen ergab sich als Schmelzpunkt $381 \pm 1,5^\circ \text{C}$. Trotzdem ein und dieselbe Probe des Salzes siebenmal weit über den Schmelzpunkt erhitzt war, blieb der Schmelzpunkt konstant. Auch diese Beobachtung spricht dafür, daß CdJ_2 sich nicht zersetzt.

B. Leitfähigkeit der Halogensalze des Zn und Cd, insbesondere des CdJ_2 .

§ 6. Versuchsanordnung.

Auf Grund der vorhergehenden Versuche erwarteten wir beim CdJ_2 konstante und rekapitulierbare Werte für die Leitfähigkeit zu erhalten. Benutzt wurde die folgende Versuchsanordnung. Ein Rohr von beistehender Form (Fig. 2), Länge 40 cm, Durchmesser des Schenkels A 1,5 cm, Durchmesser des Schenkels B 0,3 cm enthielt in dem engen Schenkel B Silberspäne, die dazu dienten, den langsam durch das Rohr streichenden Stickstoff auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Bei F befand sich ein kleiner Pfropfen von Glaswolle; darüber war eine große Schicht von CdJ_2 gebracht, deren Höhe mannigfach variiert wurde. In dem Rohr A befand sich ein Platinzylinder CC, der durch den Draht G (punktiert gezeichnet) mit der Batterie verbunden wurde. Auf das Rohr A wurde mit weißem Siegelack ein zweites gekittet, das sich oben verjüngte und in der Mitte die Sonde E aus Platin enthielt, die bis auf eine gewisse Strecke in Glas eingeschmolzen war, so daß der untere Teil frei blieb. E war unter Dazwischenschaltung eines Erdkontakts, der unterbrochen werden konnte, mit dem

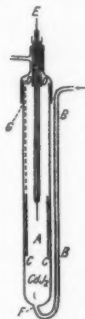


Fig. 2.

Elektrometer verbunden. Damit die Elektrizität nicht direkt von dem Platinzylinder zur Sonde durch das Glas übergang, befand sich zwischen beiden eine zur Erde abgeleitete Messingröhre *D*. Zur Messung des Stroms diente ein Dolezaleksches Elektrometer, dessen Empfindlichkeit ca. 200 Skt. = 1 Volt betrug. Das Rohr wurde durch einen elektrischen Ofen erhitzt, dessen Temperatur mit Thermoelementen gemessen wurde. Der Druck wurde mit einem Manometer bestimmt. Als Kapazitäten dienten Kondensatoren mit Bernsteinisolation.

Das Rohr wurde erst leer geprüft; zeigte sich bis 500° keine Leitfähigkeit, so wurde nach Entfernung des oberen Teils des Rohres *A* mit Hilfe eines langen Trichters Salz nach unten gebracht. Nachdem das Ganze wieder zusammengesetzt war, gab der Ausschlag des Elektrometers evtl. nach Anhängung von Kapazitäten die Stromstärke an. Mit der Erhitzung wurde erst begonnen, nachdem aller Sauerstoff durch Stickstoff entfernt war. Während des ganzen Versuchs wurde Stickstoff durch *B* und *A* hindurchgeleitet, und blieb die Pumpe dauernd in Tätigkeit. Mit Hilfe eines Regulierhahns konnte die Strömungsgeschwindigkeit reguliert werden. Um kleine Druckschwankungen auszugleichen, war zwischen dem Rohr und der Pumpe eine große 5 Liter fassende Flasche eingeschaltet. Die Spannung lag dauernd an *C C*. Von Zeit zu Zeit wurde durch Aufhebung des Erdkontakts die Sonde *E* direkt mit dem Elektrometer verbunden und der Ausschlag des Elektrometers in einer bestimmten Zeit gemessen.

Messungen.

§ 7. Leitfähigkeit von CdJ_2 .

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten *T* die Temperatur in Celsiusgraden, *Z* die Zeit in Minuten, *p* den Druck; der Ausschlag *A* gibt ein Maß für die Stromstärke. Wir haben die Umrechnung auf Amperes nicht durchgeführt, da die Werte bei jeder Versuchsreihe verschieden waren. Der Größenordnung nach betrugen die Stromstärken 10^{-11} — 10^{-13} Amp.

Die Leitfähigkeit ändert sich sehr stark mit der Zeit und zwar tritt auch jetzt wieder die typische Form der Kurve auf:

Tabelle XI.

 CdJ_2 . $T = 241^\circ \text{C}$ $p = 14 \text{ mm}$

Spannung + 2 Volt

Z	A	Z	A	Z	A
4	462	18	208	49	212
6	578	20	185	52	208
8,5	648	22	176	59	215
10,5	538	27,5	167	66	212
12	408	30,5	176	70	214
14	309	33	185	76	206
16	246	45	211		

anfangs nimmt die Leitfähigkeit zu, erreicht ein Maximum, um darauf zuerst schnell, nachher langsam zu fallen (vgl. Abh. I und II).

Von den vielen Beobachtungsreihen bei verschiedenen Temperaturen, Drucken, Durchströmungsgeschwindigkeiten usw. teilen wir nur noch eine mit.

Tabelle XII.

 CdJ_2 . $T = 360^\circ \text{C}$ $p = 22 \text{ mm}$

Spannung - 2 Volt

Z	A	Z	A	Z	A
0	2120	35	147	75	23
2	1795	38	122	78	22
4	1540	40	110	93	15
6	1130	43	102	95	14
8,5	822	47	87	97	13
11,5	669	50	75	98,5	12,5
14	515	52	71	101	13
16	408	54	68	103	13
18,5	355	58	60	105	13
20,5	334	60	55	107	13
23	279	63	49	117	12
26	245	66	41	127	12
29,5	206	71	30		
32,5	178	73	26		

Aus diesen Beobachtungen ersieht man den enormen Einfluß der Zeit. Die Kurve verläuft etwas anders als die vorhergehende, insofern gleich zu Beginn ein Abfall auftritt, während die erste anfangs ein Steigen zeigt. Wie bereits in den früheren Abhandlungen betont, ist das Steigen namentlich bei den Cadmiumsalzen nicht sehr ausgeprägt.

Aus den Beobachtungsreihen ergibt sich:

1. *Unter denselben Bedingungen (wie Fernhalten von O, nicht allzuhoher Temperatur usw.), unter denen man für den Dampfdruck absolut konstante Werte erhält, ist die Leitfähigkeit von CdJ_2 keineswegs konstant, sondern ändert sich außerordentlich stark mit der Zeit, indem sie anfangs zunimmt, darauf ein Maximum erreicht, um dann zu fallen.*

2. *Da bei den analogen Versuchen des Abschnittes A das durch das Rohr strömende Gas dauernd mit Dampf gesättigt war und der Dampf wegen des Durchleitens von Stickstoff durch das Rohr sehr schnell nach oben gelangte, so ist die oben in der Einleitung erwähnte Erklärung des einen von uns, daß der Dampf erst allmählich zur Sonde gelangt und dadurch das Anwachsen der Leitfähigkeit hervorruft, nicht richtig.*

3. *Das Abfallen der Leitfähigkeitskurve mit der Zeit hat der eine von uns auf das Kleinerwerden der Oberfläche und auf die hierdurch hervorgerufene Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit zurückgeführt (siehe auch die Einleitung). Auch diese Erklärung ist nicht richtig, da, wie aus den Zahlen der Tab. XI und XII hervorgeht, die Abnahme auch eintritt, wenn Stickstoff dauernd durch das Salz geleitet wird, wobei das Gas gesättigt bleibt. Das Kleinerwerden der Oberfläche infolge der Verdampfung, des Zusammenbackens der einzelnen Krystalle spielt bei den Versuchen dieses Paragraphen keine Rolle.*

§ 8. Leitfähigkeit von Zinkchlorid.

Es schien noch von Interesse, zu prüfen, ob die anderen Halogensalze des Cd und Zn nach dem neuen Verfahren dieselben Kurven gäben, wie früher (ohne Durchströmen von N_2). Dies war in der Tat der Fall. Ein Beispiel soll daher zur Erläuterung dienen.

Tabelle XIII.



Mit Gasstrom		Ohne Gasstrom	
$T=304^\circ \text{C. } p=32 \text{ mm. Sp.}=2 \text{ V.}$		$T=220^\circ \text{C. } p=16 \text{ mm Sp.}=2 \text{ V.}$	
Z	A	Z	A
4	136	1	241
6	126	3	206
9	105	5	172
12	81	7	146
15	71	9	133
17	66	11	123
19	62	13	114
21	58	16	102
27	51		
30	51		
35	45		
37	42		
41	41		
43	41		
47	41		

Der große Einfluß der Zeit zeigt sich auch hier wieder.

§ 9. Nachweis, daß die Zersetzung der Salze durch Sauerstoff und Wasserdampf nicht die Ursache der Leitfähigkeit ist.

Bereits G. Schmidt¹⁾ hat nachgewiesen, daß Gegenwart von O oder H_2O -Dampf die Leitfähigkeit nicht veränderten. Diese Resultate sind später von Sheard²⁾ bestätigt worden. Auch mit der neuen Anordnung wurden die gleichen Resultate erzielt; es erübrigt sich daher die Beschreibung der Versuche.

§ 10. Nachweis, daß die Abnahme der Leitfähigkeit nicht daher rührt, daß eine fremde Substanz aus dem Salz herausdestilliert.

Die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit ließe sich einfach erklären, wenn es gelänge nachzuweisen, daß eine fremde Substanz, welche die Leitfähigkeit bedingt, allmählich aus dem CdJ_2 herausdestilliert. Dann müßte nach Erhitzen auf höhere Temperatur beim Zurückgehen auf die ursprüngliche Temperatur die Leitfähigkeit kleiner geworden sein. Um dies

1) G. C. Schmidt, Abh. I, 417.

2) Ch. Sheard, Phil. Mag. 25. 370, 1913.

Tabelle XIV.

Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
Temp. 305°		Temp. 305°		Temp. 340°		Temp. 360°		Temp. 305°	
0	191	1 St. 50	175	4 St. 50	720	6 St. 29	1330	8 St. 43	74
3	278		54 173		55 724		35 1365		50 78
7	363		58 172	5 St. 0	718		40 1350		55 77
11	369	2 St. 8	168		6 677		43 1330		59 78
15	373		18 167		11 636		47 1320	9 St. 5	79
19	374		37 158		15 610		52 1320		9 80
23	361		46 183		19 600	7 St. 1	1350	13	78
27	350		52 154	22	595		4 1340		
32	333	3 St. 6	145	28	556		12 1315		
35	314		16 140	32	547		15 1320		
38	295		20 137	36	540		30 1280		
43	273		24 136	41	530		35 1285		
48	269		28 131	44	531		39 1305		
1 St. 0	248		36 128	48	530		51 1280		
6,5	239		47 124	51	526	Temp. 340°			
13	218	4 St. 5	123	55	521				
20	208		9 124	6 St. 1	510	7 St. 57	486		
22	198		13 123		5 500	8 St. 1	475		
25	192		19 123	10	492		11 480		
37	184		29 123	16	482		17 480		
45	178		34 122	19	476		21 482		
							28 490		

zu prüfen, wurde CdJ_2 bei einer bestimmten Temperatur bis zur Konstanz beobachtet, darauf wurde höher erhitzt und dann zur ursprünglichen Temperatur zurückgekehrt. Die Tab. XIV gibt die Versuche wieder.

Die einzelnen Teile der Beobachtungsreihe der Tab. XIV zeigen die Mannigfaltigkeit der Kurven, welche auftreten können. Die Leitfähigkeit nimmt anfangs zu, erreicht ein Maximum und fällt darauf (vgl. Teil 1, Temp. 305° C). Als darauf höher erhitzt wurde auf 340° C, nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit anfangs ein wenig zu und darauf ab; als dann noch höher erhitzt wurde auf 360°, blieb die Leitfähigkeit dauernd ungefähr konstant. Nach dem Abkühlen auf 340° erhielt man wieder eine konstante Leitfähigkeit, die ebensogroß war wie die früher erhaltene. Beim noch stärkeren Abkühlen auf 305° zeigte die Leitfähigkeit wieder keine Änderung mit der Zeit; die Leitfähigkeit war in diesem Fall etwas kleiner, als die vor 4 Stunden erhaltene. Diese Differenz rührt wohl sicher daher, daß bei dem ersten Erhitzen nicht so lange beobachtet war, bis die Leitfähigkeit ganz konstant war. Ganz allgemein findet man,

daß, selbst wenn die Leitfähigkeit während einer gewissen, nicht allzulangen Zeit, konstant zu sein scheint, eine Tendenz der Kurve vorliegt, zu fallen; infolgedessen werden die Werte, wenn man nur lange genug wartet, stets kleiner.

Aus der Tab. XIV geht mit Sicherheit hervor, daß eine fremde Substanz, die allmählich herausdestilliert, nicht die Ursache der Änderung der Leitfähigkeit ist, denn bei stärkerem Erhitzen hätte diese in größerer Menge herausdestilliert sein müssen und hätte somit die Leitfähigkeit beim Zurückgehen auf die ursprüngliche Temperatur einen kleineren Wert als vorher zeigen müssen, was tatsächlich nicht der Fall ist.

§ 11. Nachweis, daß die Leitfähigkeit im flüssigen Zustand konstant ist, während sie in dem damit im Gleichgewicht stehenden Dampf sich mit der Zeit ändert.

Falls wir es bei der Leitfähigkeit des CdJ_2 mit einer Volumenionisation zu tun haben, so muß die Konzentration der Ionen in einem mit der Schmelze bzw. dem festen Salz in Berührung stehenden Dampf in konstantem Verhältnis zu der Konzentration der Ionen in der Flüssigkeit bzw. dem festen Salz stehen. Es erschien daher denkbar, daß das CdJ_2 sich in eine Substanz *B* umlagerte mit großer Leitfähigkeit und diese überginge in eine Substanz *C* mit kleinerer Leitfähigkeit. Der Verlauf der Kurve, anfangs Steigen, darauf Fallen, spricht für eine derartige Umwandlung. Der Plan, die Leitfähigkeit in festem Salz festzustellen, wie es anfangs unsere Absicht war, wurde aufgegeben, weil sich, wie aus den Untersuchungen von J. Rosenthal¹⁾, E. Lorenz²⁾ u. a. hervorgeht, niemals ein guter Kontakt zwischen Elektrode und festem Salz gewinnen läßt, wodurch die Messungen völlig unsicher werden. Im flüssigen Zustand läßt sich aber ein sicherer Kontakt leicht erreichen. E. Lorenz hat nun nachgewiesen, daß man mit flüssigem CdJ_2 gut rekapitulierbare Werte bis 470°C erhält, also bei einer Temperatur, die weit höher liegt als der Schmelzpunkt 381° und auch weit höher liegt, als die Temperaturen, bei denen

1) J. Rosenthal, Diss. Erlangen 1891. Ann. d. Phys. u. Chem. 43. 700, 1891.

2) E. Lorenz, Diss. Halle 1913.

Annalen der Physik. IV. Folge. 72.

die obigen Messungen ausgeführt worden sind. E. Lorenz erwähnt ausdrücklich, daß erst bei 500° infolge Zersetzung der Schmelze die Leitfähigkeit bei konstant gehaltener Temperatur mit der Zeit zugenommen habe; unterhalb dieser Temperatur war die Leitfähigkeit von der Zeit unabhängig. Ganz anders verhält sich der Dampf, wie die folgenden Beobachtungsreihen zeigen. Damit das Salz bei diesen Beobachtungen eine große Oberfläche bildete, waren dem Salz Glasperlen zugemischt, die sich mit flüssigem Salz bezogen und verhinderten, daß das Salz in die Röhre *B* drang.

Tabelle XV.

CdJ ₂ . $p = 34,0$ mm. $T = 444^{\circ} \text{C} + 2$ Volt		CdJ ₂ . $p = 34$ mm. $T = 444^{\circ} \text{C} - 2$ Volt	
Z	A	Z	A
0	280	0	213
3	194	2	153
6	138	5	121
9	122	8	94
12	93	14	79
17	62	18	54
26	26	22	40
29	22	27	30
32	18	32	25
36	14	44	17

Tabelle XVI.

CdJ ₂ . $p = 24$ mm. $T = 400^{\circ} . 2$ Volt				ZnCl ₂ . $p = 21,8$ mm. $T = 306,5^{\circ} 2$ Volt			
Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
3	319	51	53	0	377	95	184
5	305	61	36	8	638	105	198
8	296	63	34	14	740	114	221
10	284	66	32	20	800	120	244
15	264	69	31	33	820	145	289
21	223	76	27	37	810	158	305
25	184	80	23	47	553	181	308
29	161	83	24	64	276	186	318
39	85	89	23	78	192	190	320
47	64	106	18	81	187		

Man erhält also wieder die typischen Leitfähigkeitskurven. Aus diesen Beobachtungen geht somit hervor: Während die

Leitfähigkeit im flüssigen Zustand sich nicht mit der Zeit ändert, nimmt die Leitfähigkeit in dem über der Flüssigkeit stehenden Dampf mit der Zeit anfangs schnell zu, erreicht ein Maximum, um darauf zu fallen.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Vorgänge die Leitfähigkeit im Dampfe bedingen? Um dies zu beantworten, wurde eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, die im folgenden beschrieben werden sollen.

§ 12. Nachweis, daß nur positive Ionen von dem Salz ausgesandt werden.

Bisher ist von allen Forschern, die auf diesem Gebiete gearbeitet haben, angenommen worden, daß die Ionisation der Halogensalze des Zn, Cd usw. eine Volumionisation sei. Von Sheard¹⁾ ist dies auch direkt bewiesen. Indem er in einem ähnlichen Apparat wie Fig. 1 das Salz und den äußeren Platinzylinder erhitze, die Sonde, welche aus einem Rohr bestand, durch einen im Innern des Rohrs zirkulierenden Luftstrom abkühlte, erhielt er gleichgültig ob der äußere Zylinder + oder — geladen war, stets einen Strom, woraus er schloß, daß sich Ionen beiderlei Vorzeichens bildeten. Die Ergebnisse der §§ 10 und 11 haben in uns Zweifel an der Richtigkeit dieses Ergebnisses geweckt. Wir haben daher die Versuche von Sheard wieder aufgenommen. Der Apparat bestand aus einem Glasgefäß von etwa 15 cm Länge. An das Glas schmiegte sich eng an ein Drahtnetz aus Nickel *A*, das zur Erde abgeleitet war und zum elektrostatischen Schutz diente. Durch die eine Öffnung oben ging ein gut isolierter Draht, welcher mit einem kleinen Zylinder *B B* verbunden war. Derselbe führte zum Elektrometer. Durch die mittlere Öffnung ging ein dicker Cu-draht, der mit einem dünnen Pt-draht verbunden war und wieder in einem dicken Cu-draht endete; der Pt-draht blieb daher auch bei höherer Temperatur gespannt. Das Ende des letzteren tauchte in Hg, und konnte durch einen eingeschmol-

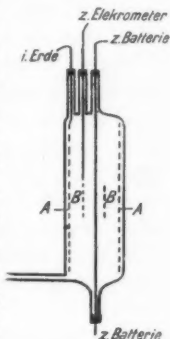


Fig. 3.

1) Sheard, a. a. O.

zenen Pt-stift mit der Batterie verbunden werden. Damit die Elektrizität nicht über das Glas zu dem mit dem Elektrometer verbundenen Zylinder gelangte, befand sich zwischen beiden ein zur Erde abgeleiteter Messingzylinder. Die Temperatur wurde aus der Widerstandsänderung des erhitzten Platindrahtes bestimmt. Durch eine isoliert stehende Batterie wurde der Pt-draht erwärmt und durch Ausschalten von isoliert stehenden Widerstand allmählich die Temperatur desselben gesteigert. Gleichzeitig wurde durch eine zweite Batterie + oder - Spannung an den Pt-draht gelegt und dann von Zeit zu Zeit die Stromstärke am Elektrometer abgelesen. Solange kein Salz auf dem Pt-draht sich befand, konnte man die Temperatur sehr hoch - bis zur Rotglut - steigern, ohne daß ein Strom nachzuweisen war. Erst bei Weißglut waren die Ströme beträchtlicher und nun wurden sowohl + wie - Ionen bzw. Elektronen ausgesandt. Nachdem die Röhre so geprüft worden war, wurde der Draht aus dem Glasrohr entfernt und etwas Salz darauf gebracht. Dies geschah, indem man entweder den Draht in flüssiges Salz tauchte oder sonst über das erhitzte Salz hielt; es destillierte dann letzteres und schlug sich auf dem kälteren Draht nieder. Bei den folgenden Versuchen ist die Temperatur auf dem ganzen Draht wahrscheinlich nicht überall die gleiche gewesen. Dort, wo Salz sich befand, und daher eine starke Verdampfung stattfand, war die Temperatur niedriger. Hier war auch der Querschnitt des Stromleiters größer, was auch eine Erniedrigung der Temperatur bewirkte. Evtl. konnte man dies auch direkt sehen. Denn wenn man die Stromstärke des Heizstromes steigerte, so glühte der Draht schwach an den Stellen, wo kein Salz sich befand; in der Mitte, wo das Salz aufgetragen war, war dagegen von der Rotglut nichts wahrzunehmen. Für die folgenden Versuche ist dies gleichgültig; wir teilen die Temperaturen nicht mit, da sie nicht sehr genau sind; sie waren stets niedrig zwischen 200 bis 400° C.

Bei *negativer* Ladung des Drahtes war nie eine Spur von Leitfähigkeit zu beobachten.

Wie die Tabellen zeigen, nimmt die Leitfähigkeit mit der Zeit ab; es rührt dies nicht daher, daß das Salz verdampft war; denn wenn man nach dem Abfall die Temperatur wieder steigerte, wurde die Leitfähigkeit wieder groß, um darauf zu fallen (vgl.

Tabelle XVII.

CdJ₂. Spannung + 2 Volt. $p = 0,24$ mm.

Z	Heizstrom	A	Z	Heizstrom	A
1	816 M.-A.	695	17	855 M.-A.	760
3	"	456	19	"	356
5	"	260	21	"	210
9,5	"	30	26	"	50
12,5	"	7	29	"	26
14,5	855 M.-A.	266	34	"	23

Tabelle XVIII.

CdJ₂. Spannung + 2 Volt. $p = 0,35$ mm.

Z	A	Z	A
0,5	158	33	44
2,5	190	35,5	43
5,5	120	39	41
7,5	111	45	29
10	93	47,5	26
14	85	50	26
19	64	52,5	30
22	54	56,5	27
27	50	59,5	22
30	48		

Tabelle XIX.

CdCl₂. Spannung + 80 Volt. $p = 0,16$ mm.

Z	A	Z	A
1	1600	20	520
2	9600	23	416
3	5280	26	339
4	3850	29	274
5	2960	32	216
6	2560	38	140
7	2150	41	118
8	1900	45	97
9,5	1600	50	80
11	1300	60	58
14	940	70	45
17	670		

Tab. XVII). Wir fanden z. B. bei einem Heizstrom von 700 Milliamp. einen Ausschlag von 70, der in 5 Min. auf 5 fiel; bei Steigerung des Heizstroms auf 750 war der Ausschlag 100, der in 10 Min. wieder auf 5 herabging. Als der Heizstrom auf 860 gesteigert wurde, trat wieder eine große Leitfähigkeit von 100 auf, die in 10 Min. auf 3 fiel; es wurde nochmals der Heizstrom gesteigert auf 900 Milliamp.; jetzt beobachteten wir einen Ausschlag von 40, der in 4 Min. auf 5 fiel und wieder bei Vergrößerung des Heizstroms auf 950 Milliamp. (beginnende Rotglut) auf 30 wuchs, schnell ein Maximum von 50 erreichte, um darauf zu fallen.

Aus den obigen Tabellen geht hervor:

1. *Die Salze senden nur positive und keine negativen Ionen aus.* Dies Ergebnis steht im Widerspruch mit den Resultaten von Sheard. Da wir aber unsere Versuchsbedingungen auf das mannigfachste variiert haben, zweifeln wir keinen Augenblick an der Richtigkeit unseres Resultats. Sheard hat, wie erwähnt, seine Sonde durch einen durch das Innere des unten geschlossenen Rohres fließenden Luftstrom gekühlt; er schätzt dessen Temperatur auf 75° C. Aber es ist leicht möglich, daß die mit dem Salzdampf in Berührung stehende Seite des Rohrs eine viel höhere Temperatur hatte. Dann hätte die Sonde, wenn sie + geladen war, + Ionen aussenden können, und wenn der äußere Zylinder + geladen war, und die Sonde somit –, dann hätte ersterer + Ionen abgeben können. Auf diese Weise erklärt sich auch, weswegen bisher stets gleichgültig, ob der Zylinder + oder – geladen war, eine Leitfähigkeit erhalten wurde.

2. *Die Leitfähigkeit, welche durch die Halogensalze des Cd, Zn, Fe, Al usw. bei höherer Temperatur hervorgerufen wird, ist eine Oberflächenionisation und keine Volumenionisation.*

3. *Die Stromstärke dieser + Ströme nimmt anfangs mit der Zeit zu, erreicht ein Maximum, um darauf wieder zu fallen.* Die Kurven sind also analog den früher von dem einen von uns (Abh. I und II) und den in § 7ff. erhaltenen. Die Zunahme der Leitfähigkeit kann nicht dadurch erklärt werden, daß das Salz erst allmählich die betreffende Temperatur annahm, denn die Schichten waren meistens so dünn, daß sie die Temperatur sofort angenommen haben müssen. Der Abfall kann auch nicht

erklärt werden daraus, daß das Salz allmählich verdampfte. Denn je dünner die Schicht im Laufe der Zeit wird, um so schneller muß sie verdampfen, um so schneller hätte die Leitfähigkeit abnehmen müssen, während sie tatsächlich sich einer Konstanz nähert.

§ 13. Einfluß der chemischen Natur der erhitzten Unterlage.

Aus dem vorhergehenden geht hervor, daß in dem erhitzten Salz Umwandlungen vor sich gehen. Es erhebt sich die Frage, ob hierbei die chemische Natur der Unterlage, auf der das Salz aufgetragen ist, eine Rolle spielt. Um dies zu prüfen, wurde über den Platindraht eine sehr dünnwandige Glaskapillare gebracht, die durch den stromdurchflossenen Pt-draht erhitzt wurde. Der Heizstrom mußte jetzt sehr gesteigert werden. Bei Rot- und Weißglut war bei Abwesenheit von Salz keine Spur von Leitfähigkeit nachzuweisen. Als CdJ_2 auf das Glas gebracht war, wurde bei Rotglut des Drahtes eine Leitfähigkeit erhalten.

Tabelle XX.

CdJ_2 auf Glasröhrchen. + und - 20 Volt. $p = 0,13$ mm.

Heizstrom in M.-A.	A ohne Salz		A mit Salz	
	+	-	+	-
480	0	0	1	0
520	0	0	5	0
560	0	0	16	0
600	0	1	117	1
680	0	2		
700	0	5		

Man erhielt darauf wieder die typische Zeitkurve. Auf Nickel wurden analoge Werte wie bei Pt gefunden. Stets wurden nur + Ionen ausgesandt. Somit ergibt sich:

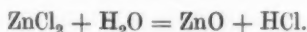
Die erhitzten Halogensalze des Zn, Cd usw. senden nur positive Ionen aus, gleichgültig, ob die Unterlage aus Pt, Ni oder Glas besteht.

§ 14. **Nachweis, daß das erhitzte Salz sich negativ auflädt.**

Bei den bisherigen Versuchen wurde stets eine äußere elektromotorische Kraft an das erhitzte Salz gelegt. Wurde dieselbe entfernt, so lud sich das Elektrometer sofort + auf, ein Beweis, daß auch ohne äußere elektromotorische Kraft positive Ionen entweichen und das Salz sich somit negativ lädt.

§ 15. **Nachweis, daß die erhitzten Oxyde des Zn, Cd usw. und die Metalle Zn und Cd keine positiven Ionen aussenden.**

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um den Mechanismus der Vorgänge, welche die Leitfähigkeitsänderung bedingen, aufzuklären. Es erschien möglich, daß die Wasserschale, welche die Elektroden stets bedeckt, hierbei eine Rolle spielt, und daß sich bei der hohen Temperatur das Wasser mit dem ZnCl_2 umsetzt nach der Gleichung



Die Zunahme der Leitfähigkeit würde sich dann darauf zurückführen, daß sich allmählich größere Mengen von ZnO bildeten und die Abnahme damit, daß sich das Zinkoxyd in eine indifferentere, keine Ionen aussendende Modifikation verwandelt. Als aber auf den Pt-draht ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zinkmetall und die betreffenden Cd-Verbindungen gebracht wurden, war bei den in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen keine Leitfähigkeit vorhanden. Da, wie oben bewiesen, Wasserdampf und Sauerstoff die Leitfähigkeit nicht beeinflußt, so ist auch aus diesem Grunde die Hypothese nicht haltbar. Wir haben auch noch Cadmiumsubjodid auf die Leitfähigkeit untersucht; da es aber nicht gelang, das Salz rein darzustellen, so rührte die beobachtete Leitfähigkeit wohl von dem anhaftenden CdJ₂ her. Jedenfalls ergibt sich: *Die sich möglicherweise bei den hohen Temperaturen bildenden Stoffe wie ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und Zinkmetall sind nicht die Ursache der Aussendung von Ionen aus den erhitzten Salzen.* Nach § 10 kann es auch kein fremder Stoff sein, der allmählich herausdestilliert, andererseits kann aber die Zu- und Abnahme der Leitfähigkeit nur auf chemische Umlagerungen zurückgeführt werden. Es erhebt sich nun die Frage, welches sind diese chemischen Prozesse?

§ 16. Nachweis, daß das Destillat jodärmer ist.

Nach den Versuchen des § 12 sendet das erhitzte Salz nur positive Ionen aus. Trotzdem die Messung der Größe e/m und der Geschwindigkeit noch aussteht, kann man mit größter Wahrscheinlichkeit sagen, daß diese positiven Ionen die betreffenden Metallionen, also Zn-, Cd-, Fe-, Al-Ionen sind. Hieraus folgt, daß das Destillat, je öfter destilliert worden ist, um so reicher an Cd und um so jodärmer sein muß. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie die folgenden Analysen zeigen:

Tabelle XXI.

Präparat	Jodgehalt
Ursprüngliches Salz	72,1%
1. Destillat	70,6
2. „	69,3
3. „	68,8

Je öfter das CdJ_2 destilliert wird, um so geringer ist der Jodgehalt, desto größer also der Anteil des Cadmiums. Umgekehrt muß der Gehalt an Jod in dem zurückgebliebenen nichtdestillierten Salz zunehmen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Resultaten der Destillationsversuche von Sheard¹⁾ überein. Auch er findet, daß der Jodgehalt nach wiederholter Destillation immer kleiner wird. Er schließt hieraus, daß die negative Ionisation zum großen Teil von dem Jod herrührt. Da aber, wie oben bewiesen, nur + Ionen ausgesandt werden, so ist dieser Schluß nicht haltbar. Auch ist Joddampf nach den Versuchen des einen von uns²⁾ bei diesen niederen Temperaturen ein Nichtleiter.

§ 17. Nachweis, daß CdJ_2 Jod löst.

Da aus dem Salz das Metall als Ion entweicht und sich kein freies Jod bildet, so muß letzteres in dem erhitzten, bereits geschmolzenem Salz zurückbleiben und sich dort lösen oder mit dem Salz ein komplexes Salz bilden. Daß tatsächlich die Halogene eine große Neigung haben, komplexe Salze zu bilden,

1) Sheard, Phil. Kap. 25. 388, 1913.

2) G. C. Schmidt, Abh. I, 404.

geht daraus hervor, daß sich Jod in Wasser nicht löst, leicht aber nach Hinzufügung von KJ. Daß sich hierbei eine Verbindung beider bildet, ist von Le Blanc und Noyes¹⁾ bewiesen worden. Ebenso löst sich Brom in einer Lösung, welche Bromionen enthält wesentlich leichter als in Wasser, was auch auf die Bildung des komplexen Ions Br_3 zurückzuführen ist.²⁾

Daß CdJ_2 sich ähnlich verhält wie KJ, geht aus folgenden Versuchen hervor. In siedendes Wasser wurden ein Paar Jodkristalle gebracht; sie lösten sich kaum, und war die Farbe der Lösung hellbraun. Sobald CdJ_2 hinzugefügt wurde, löste sich das Jod leicht auf und hatte die Lösung eine tiefbraune Farbe. Auch bei gewöhnlicher Temperatur war die Löslichkeit des Jods in einer CdJ_2 -haltigen Lösung beträchtlich; so viel wie von KJ konnte natürlich nicht gelöst werden, da CdJ_2 schwer löslich in kaltem Wasser ist im Gegensatz zu KJ.

In geschmolzenes CdJ_2 ließ man einige Jodkristalle fallen; sie lösten sich leicht und färbten die Flüssigkeit intensiv braun.

Beim Erhitzen färbt sich bekanntlich das CdJ_2 und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Geschmolzenes CdJ_2 ist intensiv braun gefärbt. Es liegt nahe, anzunehmen, daß diese Farbe daher rührt, daß sich das komplexe Ion J_3 bildet. Ist dies richtig, so befinden sich in dem geschmolzenen Salz außer den farblosen Molekülen CdJ_2 , und den farblosen Ionen Cd und J noch die komplexen, stark gefärbten Ionen J_3 bzw. die Salze CdJ_3 oder CdJ_6 .

§ 18. Theoretische Betrachtungen über den Vorgang der Ionenbildung.

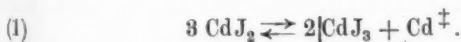
Die Versuche haben ergeben, 1. daß sich beim Erhitzen der Halogensalze nur + Ionen bilden, 2. daß die Leitfähigkeit anfangs zunimmt, ein Maximum erreicht, und darauf schnell

1) Le Blanc und Noyes, Ztschr. physik. Ch. 6. 401, 1890.

2) M. Wildermann, Ztschr. physik. Ch. 11. 407, 1893; F. Boesicke, Ztschr. f. Elektroch. 11. 57, 1905; vgl. Rothmund: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 166.

fällt. Eine Reihe von Hypothesen, welche diesen zeitlichen Verlauf der Kurve erklären könnten, sind bereits besprochen worden; sie waren alle nicht haltbar. Offenbar haben wir es mit zwei Vorgängen zu tun; der unwirksame Stoff *A* geht in einen Stoff *B* über, der die Ionen liefert, und dieser zerfällt in einen dritten *C*, der wieder unwirksam ist. Der Vorgang kann nicht so sein, daß CdJ_2 in einen ionenbildenden Stoff *B* und dieser in einen unwirksamen *C* übergeht. Denn da CdJ_2 stets in großem Überschuß vorhanden ist, so müßte die Leitfähigkeit entweder dauernd konstant sein oder bis zu einem Maximum zunehmen und dann konstant bleiben. Auf keine Weise läßt sich auf Grund dieser Umsetzung der Abfall erklären. Aus den Versuchen des § 10 geht hervor, daß das Salz auch keinen fremden Stoff enthält, der allmählich herausdestilliert, wodurch das Salz verarmt. Die Zersetzung des Salzes oder Gegenwart von O und H_2O spielen ebenfalls keine Rolle (§ 9). Ebenso ist die Bildung von CdO oder metallischem Cd ohne Einfluß (§ 15); wahrscheinlich entstehen sogar diese Stoffe bei unseren Versuchen überhaupt nicht.

Wir haben uns folgende Vorstellung gebildet, welche, soviel wir ersehen, die Erscheinungen erklärt, aber noch im Einzelnen geprüft werden muß. In dem erhitzten CdJ_2 — und dasselbe gilt von den anderen in Betracht kommenden Salzen — befinden sich außer den Molekülen CdJ_2 , den Ionen Cd, J noch die komplexen Salze CdJ_3 bzw. CdJ_6 . Wir haben somit



Es werden somit positive Cd-Ionen ausgesandt. Um CdJ_3 zu bilden, holt sich das CdJ_2 die fehlende + Elektrizität aus der Elektrode, die sich somit negativ lädt (vgl. § 14). Wir nehmen nun an, daß die Bildung des komplexen Salzes durch einen Katalysator, z. B. das Platin des erhitzten Drahtes beschleunigt wird. Tatsächlich ist ja Platin ein außerordentlich wirksamer Katalysator und ebenso ist bekannt, daß Nickel und Glas vielfach katalytisch wirken. Wenn wir das Salz erwärmen, so dauert es eine gewisse Zeit, bis dasselbe überall die gleiche Temperatur annimmt und der Katalysator in seine volle Wirksamkeit tritt; die Leitfähigkeit nimmt also mit der Zeit zu, oder, falls der Katalysator gleich voll in Tätigkeit treten

kann, hat die Leitfähigkeit gleich anfangs ein Maximum. Das gebildete CdJ_3 zerfällt aber zum Teil wieder



Nun sind aber die Halogene besonders starke Gifte¹⁾; die Reaktion (1) wird immer mehr gehemmt, je länger die Umsetzung vor sich geht. Nach dieser Vorstellung hängt also die Geschwindigkeit der Reaktion hauptsächlich von dem Katalysator, also in unserem Falle von der Unterlage, auf der sich das erhitzte Salz befindet, ab. In der Tat weisen viele Versuche mit erhitzten Salzen auf einen Einfluß der Unterlage hin. Man erkennt auch leicht, daß die Leitfähigkeit unter bestimmten Bedingungen unabhängig von der Zeit sein kann.

Versuche, diese Theorie im Einzelnen zu prüfen, sind bereits im Gange.

§ 19. Schluß.

Bei unseren Versuchen werden nur positive Ionen ausgesandt. Wir haben es hier also mit reinen Anodenstrahlen zu tun, welche große Ähnlichkeit mit den von Gehrcke und Reichenheim²⁾ entdeckten und durchforschten Anodenstrahlen haben. Auch bei deren Versuchen zeigte sich deutlich der Einfluß des Katalysators, da sie nur schön ausgebildete Anodenstrahlen erhielten, wenn sie dem Salz Graphit zumischten. Bei der hohen Spannung, welche sie anwandten, treten Leuchterscheinungen auf, die bei unseren Versuchen wegen der kleinen Spannung fehlen.

Zum Schluß möchten wir noch auf das verschiedene Verhalten der Halogensalze und der Oxyde hinweisen. Nach Wehnelt³⁾ senden gewisse Oxyde bei höherer Temperatur Elektronen aus; nach Gehrcke und Reichenheims und unseren Versuchen die Halogensalze dagegen nur positive Ionen. Es hängt dies verschiedene Verhalten zweifellos mit der che-

1) Vgl. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1922, S. 681 ff.

2) Gehrcke und Reichenheim: Ann. d. Phys. 25. 870, 1908.

3) Wehnelt, Ann. d. Phys. 14. S. 425. 1904.

mischen Natur des Sauerstoffs bzw. der Halogene zusammen. ZnO und CdO z. B. emittieren nur — Elektronen, dagegen ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnJ_2 und die entsprechenden Cd-salze nur positive Ionen.

Ergebnisse.

1. Es werden nach einer Strömungsmethode die Dampfdrucke des CdJ_2 bestimmt und hierfür rekapitulierbare Werte erhalten. Dies Salz zersetzt sich somit nicht in nennenswerter Menge im Gegensatz zu den übrigen Halogensalzen des Cd und den Halogensalzen des Zn.

2. Unter denselben Bedingungen, unter denen man für den Dampfdruck rekapitulierbare Werte erhält, sind die Werte für die Leitfähigkeit des Dampfes stark abhängig von der Zeit. Im allgemeinen nimmt die Leitfähigkeit anfangs mit der Zeit zu, erreicht ein Maximum, um dann anfangs schnell, nachher langsam zu fallen.

3. Die Abnahme der Leitfähigkeit rührt nicht daher, daß eine fremde Substanz aus dem CdJ_2 herausdestilliert.

4. Das erhitzte Salz emittiert nur positive Ionen; wir haben es hier also mit einer Oberflächenionisation zu tun und nicht mit einer Volumionisation, wie man bisher annahm.

5. Auf Nickel oder Glas erhitzt, sendet das CdJ_2 nur positive Ionen aus in der gleichen Weise wie bei Benutzung von Pt als Unterlage.

6. Die erhitzten Oxyde des Cd und Zn und ebenso die Metalle selbst senden bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen keine Ionen oder Elektronen aus.

7. Das Destillat von CdJ_2 ist stets reicher an Cd als das Ausgangsmaterial und zwar um so mehr, je öfter es destilliert worden ist.

8. CdJ_2 löst Jod und bildet damit komplexe Salze.

9. Der Einfluß der Zeit auf die Leitfähigkeit wird auf die Zersetzung von CdJ_2 in Cd-Ionen und in das komplexe Salz CdJ_3 zurückgeführt, die unter dem Einfluß eines Katalysators (Pt, Ni, Glas) vor sich geht. Indem das beim Zerfall von CdJ_3 entstehende Halogen den Katalysator vergiftet, wird die Re-

aktionsgeschwindigkeit gehemmt und damit die Leitfähigkeit verkleinert.

Die in Abschnitt A mitgeteilten Messungen der Dampfdrucke sind von Frl. Dr. Bolte ausgeführt worden.

Einen Teil der benutzten Apparate verdanken wir der Helmholtz-Gesellschaft, der wir hierfür unseren Dank aussprechen.

Münster i. W., Physikalisches Institut, 24. Juli 1923.

(Eingegangen 25. Juli 1923.)

2. Untersuchung über das kontinuierliche Röntgenspektrum bei verschiedenen Entladungsfrequenzen; von A. Karolus.

Einleitung.

Die Gesetze des kontinuierlichen Röntgenspektrums bildeten in letzter Zeit mehrmals den Gegenstand zusammenfassender Arbeiten, so von E. Wagner¹⁾: Bericht über das kontin. Röntgenspektrum, J. E. Lilienfeld²⁾: die Hochvakuum-Röntgenröhre, H. Behnken³⁾: das kontin. Röntgenspektrum, und A. March⁴⁾: Die Röntgen-Bremsstrahlung. Während bisher für die Intensität und Intensitätsverteilung und deren Abhängigkeit vom Potential und Material der Antikathode keine befriedigende Erklärung und einfache theoretische Deutung vorliegt, besteht für die Grenzwellenlänge und deren Verschiebung das bekannte Planck-Einsteinsche Gesetz: $eV = h\nu$.

Auf röntgenspektroskopischem Gebiet ist diese Beziehung zuerst von Duane und Hunt⁵⁾ in der Form $V\lambda_0 = k$ formuliert und durch Versuche mit stehender Gleichspannung die Größe der Konstanten ermittelt worden. Die vorzügliche Übereinstimmung von h mit dem aus dem Quantenansatz berechneten Wert ist heute eine der wichtigsten Stützen der Quantentheorie. Umgekehrt liefert die Messung der Grenzwellenlänge eine der sichersten Methoden zur Bestimmung von h (E. Wagner⁶⁾). Der Bereich, in dem die Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes bestätigt ist, erstreckt sich z. Z. auf Spannung bis 245 K. V. Auch bei den höchsten von F. Dessauer und E. Back⁷⁾ untersuchten Spannungen stimmen beobachtete und berechnete Minimumwellenlänge auf etwa 5 Proz. überein.

1) E. Wagner, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 16. S. 190. 1919.

2) J. E. Lilienfeld, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16. S. 105. 1919.

3) H. Behnken, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 241. 1921.

4) A. March, Phys. Zeitschr. 22. S. 209. 1921.

5) W. Duane und F. L. Hunt, Phys. Rev. 6. S. 166. 1915.

6) E. Wagner, Ann. d. Phys. 57. S. 401. 1918.

7) F. Dessauer und E. Back, Verh. d. Phys. Ges. 21. S. 168. 1919.

Von Rutherford, Barnes und Richardson¹⁾, von Hull, Behnken²⁾ und anderen wurde gezeigt, daß auch mit pulsierenden Gleichspannungen und Wechselspannungen das Verschiebungsgesetz gilt, wenn für V die höchste an der Röhre liegende Spannung — Scheitelspannung — eingesetzt wird. Eine Abweichung, die Rutherford und seine Mitarbeiter in der erwähnten Arbeit für Spannungen über 140 k.V. zunächst glaubten festgestellt zu haben, in dem Sinne, daß mit höherer Spannung keine weitere Zunahme der Härte und entsprechende Verschiebung der Grenze des Spektrums verbunden sei, wurde in einer neueren Veröffentlichung von Rutherford³⁾ richtiggestellt. Die Abweichung war durch die angewandte Methode der Absorptionsanalyse vorgetäuscht worden.

Im völligen Widerspruch mit den Forderungen der Theorie stehen folgende von Hrn. Lilienfeld mitgeteilte Beobachtungen:

1. Abhängigkeit der mittleren Härte von der Strombelastung bzw. Belegungsdichte des Brennflecks.^{4 u. 5)}
2. Beeinflussung der Spektren durch die Frequenz der Betriebsspannung.⁶⁾

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich in der Hauptsache mit der Klärung des zweiten Problems, mit der Frage also, welchen Einfluß der zeitliche Verlauf der Röhrenspannung, beim Betrieb mit Wechselströmen die Frequenz und Kurvenform derselben, auf die Intensität und vor allem auf die Grenze des kontin. Spektrums hat.

Es seien zunächst die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der den Ausgang dieser Arbeit bildenden Veröffentlichungen Hrn. Lilienfelds mitgeteilt. Es wurde gefunden, daß bei konstant gehaltener primärer Klemmspannung am Transformator, aber bei zwischen 50 und 500 Perioden zunehmender Wechselzahl des benutzten Wechselstroms die

1) Rutherford, Barnes u. Richardson, *Phil. Mag.* **30**. S. 339. 1915.

2) H. Behnken, *Zeitschr. f. Phys.* **3**. S. 48. 1920.

3) E. Rutherford, *Phil. Mag.* **34**. S. 153. 1917.

4) J. E. Lilienfeld, *Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig* **69**. S. 226. 1917.

5) J. E. Lilienfeld, *Jahrb. d. Rad. u. Elektronik* §§ 35 u. 37. **16**. S. 171ff. 1919.

6) J. E. Lilienfeld, *Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig* **71**. S. 113–144. 1919.

Grenzwellenlänge des Röntgenspektrums sich kontinuierlich nach dem hochfrequenten Ende verschiebt. Gleichzeitig wurde eine außerordentliche Zunahme der Gesamtintensität der Strahlung beobachtet. Bei 120 Volt Primärspannung wurde die Grenzwellenlänge des Spektrums für

50 Perioden zu $0,114 \cdot 10^{-8}$ cm,

250 „ „ $0,100 \cdot$ „ „

500 „ „ $0,072 \cdot$ „ „

bestimmt. Der angegebenen Primärspannung entspricht nach dem Übersetzungsverhältnis des Transformators eine Sekundär-effektivspannung von 76,5 k.V., für sinusförmigen Wechselstrom also eine Scheitelspannung von 104 k.V. Für die Grenzwellenlänge ergibt sich aus der Quantenformel für diese Maximalspannung $\lambda_0 = \frac{12,3}{104} = 0,118 \text{ \AA.-E.}$

Die Frage, ob die für höhere Frequenzen beträchtlichen Abweichungen (etwa 40 Proz.) durch die Erhöhung der Wechselzahl oder durch eine nebenher stattfindende Erhöhung der Spannung verursacht werden, ist von Hrn. Lilienfeld nicht entschieden. Aus verschiedenen angeführten Gründen wird jedoch eine zur Erklärung der Grenzwellenänderung hinreichende Spannungszunahme für unwahrscheinlich betrachtet. Eine Messung der Sekundärspannung hat nicht stattgefunden. Wohl aber wurden zum Vergleich der Spannung Funkenschlagweiten und Oszillogramme herangezogen. Allen Spannungsberechnungen lag jedoch die Annahme zugrunde, daß das Übersetzungsverhältnis des Transformators beim Betrieb mit Wechselströmen verschiedener Frequenz sich nicht wesentlich ändert, daß also gleichen primären Spannungen auch gleiche sekundäre Effektivwerte entsprechen.

Bei der rein physikalischen und auch außerordentlich praktischen Bedeutung eines eventuellen Einflusses der Entladungsfrequenz auf die Strahlung war eine dahingehende Untersuchung von größtem Interesse. Da eine Entscheidung über das Vorhandensein des besprochenen Effektes nur auf Grund einwandfreier Messung der effektiven und insbesondere der maximalen Röhrenspannung möglich ist, war die Aufgabe zunächst, entsprechende Meßverfahren von hinreichender Genauigkeit auszuarbeiten. Der erste Teil der vorliegenden Untersuchung behandelt die zur Bestimmung der Effektiv- und

Scheitelspannung verwendeten Methoden. Anschließend sind unter Benutzung desselben Transformators, mit dem Hr. Lilienfeld zu den mitgeteilten Ergebnissen kam, Messungen über das Übersetzungsverhältnis dieses Transformators bei verschiedenen Frequenzen und zuletzt Aufnahmen von Röntgenspektren bei konstant gehaltener Röhrenspannung bei Veränderung der Frequenz durchgeführt.

Verfahren zur Messung von Effektivspannungen bis 100 k.V.

Eine einwandfreie Spannungsmessung bietet bei Spannungen von etwa 100 k. V. erhebliche Schwierigkeiten, besonders dann, wenn die Angaben der verwendeten Methode unabhängig von der Frequenz sein sollen. Der letzten Forderung genügen eigentlich nur elektrometrische Verfahren. Hochspannungselektrometer bis 100 k. V. und darüber sind in der Literatur wiederholt beschrieben. Meist sind es Strom-Spannungswagen nach dem wohl zuerst von Cremieux angegebenen Prinzip.¹⁾ Zur Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit bringt man bei fast allen bekannten Konstruktionen das Elektrometer in Öl oder Druckluft. In der Praxis hat sich jedoch keines der bekanntgewordenen Hochspannungselektrometer bewährt. Statische Voltmeter für niedere Spannungen bis etwa 50 k. V. bieten konstruktiv bedeutend geringere Schwierigkeiten. Bei der vorliegenden Untersuchung fand ein nach Angaben von Heydweiller²⁾ gebautes Elektrometer mit einem Meßbereiche bis etwa 40 kV Verwendung. Dieses Elektrometer hat den Vorteil, daß die Ausschläge sehr genau (bis auf ungefähr 1 Proz.) dem Quadrat der angelegten Spannung proportional sind. Es genügt daher bei der Eichung für eine oder weniger bekannte Spannungen die Ausschläge festzustellen, um dann mit gleicher Genauigkeit auch höhere Spannungen bis zu dem angegebenen Höchstwerte messen zu können. Für die Eichung des Elektrometers stand Gleichspannung bis 10000 Volt zur Verfügung (zwei Gleichstromhochspannungsmaschinen Firma Siemens-Schuckert), außerdem ein Meßtransformator für 50 Perioden und 20 k. V. Die Gleichspannung wurde durch ein Drehspulinstrument mit bekanntem hohen Vorschaltwiderstand bestimmt. Über die Genauigkeit der Spannungsmessung mit dem

1) V. Cremieux, Compt. rend. 138, S. 563. 1904.

2) A. Heydweiller, Wied. Ann. 48, S. 110. 1893.

Heydweiller-Elektrometer sollen später beim Vergleich mit anderen Methoden nähere Angaben gemacht werden. Effektivspannungen bis zum doppelten Bereich des vorhandenen Elektrometers, also bis 80 k.V. konnten am Röntgentransformator noch dadurch gemessen werden, daß das Instrument an die halbe Spannung gelegt wurde. Die Sekundärseite des Transformators war in der Mitte angezapft. Die Symmetrie der beiden Hälften wurde nachgeprüft.

In der Technik werden Hochspannungen fast ausschließlich mit Meßtransformatoren bestimmt. Für die geplante Untersuchung kam ein solcher nicht in Frage, weil dessen Angaben nur für eine Frequenz gültig sind, hier aber gerade von der Meßanordnung verlangt werden muß, daß sie von der Frequenz unabhängig ist.

Die in der Röntgentechnik übliche Spannungsbestimmung aus Funkenschlagweiten scheidet aus dem gleichen Grunde aus. Die Frage, ob die Funkenpotentiale, die streng genommen ein Maß für die Scheitelspannung, nicht für die Effektivspannung sind, von der Frequenz abhängen, muß vorläufig als ungeklärt bezeichnet werden. Neuere Untersuchungen hierüber von J. E. Lilienfeld¹⁾, J. C. Jensen²⁾ und F. W. Peek³⁾ sind in ihren Ergebnissen völlig widersprechend. Über eigene Versuche zu dieser Frage soll an anderer Stelle berichtet werden.

Da ein Elektrometer bis 100 k.V. nicht zur Verfügung stand, blieb als einziger Weg eine Unterteilung der Hochspannung in einen geeigneten Spannungsteiler. Auch die späterhin zu besprechende Scheitelwertsbestimmung der Wechselspannung machte eine Unterteilung der Spannung erforderlich. Wechselspannungen können durch in Serie geschaltete Kondensatoren oder durch Widerstände geteilt werden. Nach einigen Versuchen wurde ein Widerstands-Spannungsteiler unter den gegebenen Umständen als das geeignetere gefunden. Entscheidend dafür war, daß in dem nach Angaben von Lilienfeld und Hofmann⁴⁾ gebauten hochohmigen Widerständen

1) J. E. Lilienfeld, Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig 71. S. 145ff. 1919.

2) J. C. Jensen, Phys. Rev. 8. S. 423. 1916.

3) F. W. Peek jun., Proc. Am. Inst. El. Eng. Referat Elektrotechn. Zeitschr. 87. S. 11. 1916.

4) J. E. Lilienfeld u. W. Hofmann, Elektrotechn. Zeitschr. 41. S. 870. 1920.

ein zum Bau eines Spannungsteilers brauchbares Material vorlag. (Die Widerstände sind in der Technik unter der Bezeichnung „Multiohm“-Widerstände in Verwendung.) Die zum Bau des Spannungsteilers verwendeten Widerstände unterscheiden sich von den durch Lilienfeld und Hofmann beschriebenen nur durch ihre Größe und Belastbarkeit. Die Länge der Widerstandsstäbe (Kohleschicht in Glasröhre) beträgt 43,3 cm, der Durchmesser 2,8 cm, der Widerstand 4—5 Megohm. Die Stäbe sind mit 100—150 Watt belastbar, 20—30 k.V. Spannungsabfall pro Stab sind somit zulässig. Die Stäbe waren zeitlich sehr gut konstant, auch nach starker Belastung trat keine bleibende Widerstandsänderung auf. Im ganzen wurden als Spannungsteiler 10 derartige Stäbe hintereinander geschaltet.

Bei der Unterteilung einer Wechselspannung durch eine Reihe hintereinander geschalteter Widerstände steht im allgemeinen die Gesamtspannung zu der an einem Widerstand gemessenen Teilspannung nicht mehr im Verhältnis der entsprechenden Ohmschen Widerstände. Schuld daran ist die Kapazität der Widerstandselemente untereinander und gegen Erde. Die Vorgänge müssen auch bei niederen Frequenzen als nicht mehr quasistationär betrachtet werden. Die Theorie derartiger Spannungsteiler ist von Orlich und Schultze¹⁾ entwickelt worden. Um die Kapazität der Widerstände definieren zu können, müssen diese von Schutzzyllindern umgeben werden. Dann läßt sich die Kapazität rechnerisch oder experimentell bestimmen. Ist dann außerdem die Selbstinduktion der Widerstände bekannt, so kann für eine bestimmte Frequenz Größe und Phase der Gesamtspannung aus der gemessenen Teilspannung berechnet werden.

Die Selbstinduktion der verwendeten „Multiohm“-Widerstände ist vernachlässigbar. Zur Definierung der Kapazität waren die Widerstände durch Blechzylinder von 40 cm Länge und 10 cm Durchmesser umgeben. Die Schutzzyllinder können nun entweder alle geerdet werden, was nur für geringe Spannungen möglich ist, oder aber auf ganz bestimmte Potentiale gebracht werden. Dazu dient ein zweiter ganz ähnlich gebauter Hilfsspannungsteiler, der dicht hinter dem ersten angeordnet wird. Auch der Hilfsspannungsteiler besteht aus hintereinander

1) E. Orlich u. H. Schultze, Arch. f. Elektrotechnik 1, S. 1. 1913.

geschalteten Multiohm-Widerständen, er unterscheidet sich von dem eigentlichen Spannungsteiler nur dadurch, daß seine Stäbe ungeschützt sind, und daß bei denselben gewöhnlich 20 Widerstände von je 2 Megohm verwendet werden. Das allgemeine Schaltbild gibt Fig. 1.

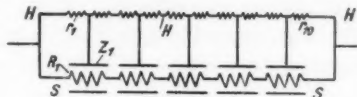


Fig. 1.

Der eigentliche Spannungsteiler ist mit S, der Hilfsspannungsteiler mit H bezeichnet. Das Ende von r_1 ist mit dem Schutzzyylinder Z_1 verbunden, und hält also denselben auf einem bestimmten Potential. Ebenso sind die anderen Zylinder des Spannungsteilers mit entsprechenden Punkten des Hilfsspannungsteilers verbunden und zwar so, daß das Potential jedes Zylinders dem mittleren, an dem entsprechenden Widerstand (R) des eigentlichen Spannungsteilers auftretenden Potential gleichkommt. Der Kapazitätsstrom wird dadurch ein Minimum.

Die Stäbe des Spannungsteilers können entweder sämtlich in Reihe oder gruppenweise parallel und hintereinander geschaltet werden. Entsprechend müssen dann auch die Schutzmäntel unter sich und mit dem Hilfsspannungsteiler verbunden werden. Bei späteren Messungen sind die Widerstände durchweg in Serie. Der Gesamtwiderstand des Spannungsteilers beträgt dabei 43,60 Megohm. Die Stäbe sind einzeln in einer Wheatstonschen Brücke, außerdem bei Belastungsproben durch Strom- und Spannungsmessung bis auf etwa 3 Promille bestimmt.

Je nachdem welcher Punkt der Hochspannungsanlage geerdet ist, wird die Teilspannung an einem Stab in der Mitte oder am Ende des Spannungsteilers gemessen, und zwar so, daß die Meßanordnung möglichst nahe am Erdpotential ist. Als Abzweigwiderstand wird ein Stab von geringerem Widerstand, meist 0,1–1 Megohm, gewählt. Bei 500 Perioden liegt der kapazitive Nebenschluß, den das Teilspannungsvoltmeter zu dem Abzweigwiderstand bildet, bei der der Kapazität der gebräuchlichen Elektrometer in der Größenordnung 10^7 – 10^8 Ohm. Das statische Meßinstrument muß also, wenn der kapazitive

Widerstand vernachlässigt werden soll, möglichst geringe Kapazität haben, oder, da die Kapazität gegeben ist, an einen Widerstand gelegt werden, der klein gegen den durch das Instrument verursachten Nebenschluß ist. Bei den verwendeten elektrostatischen Voltmètern — ein Braunsch'sches Elektrometer bis 1500 Volt, ein zweites bis 3000 Volt — war die Kapazität rund 10 cm. Die statischen Voltmeter sind mit der schon erwähnten Hochspannungsmaschine mit Gleichstromvoltmètern geeicht.

Mit dem angegebenen Spannungsteiler wurden nun zunächst bei 50 Perioden die sekundären Effektivspannungen des Röntgentransformators bei Veränderung der Primärspannung bestimmt.

Bis 80 k.V. konnten die Spannungen gleichzeitig mit dem Heydweiller-Elektrometer gemessen werden. Dieses lag dabei an der halben Transformatorspannung.

Tabelle 1.

Primärspannung	Sekundärteilspannung		Sekundärgesamtspannung		
	Elektromet. Heydweiller, Ausschläge	Spannungsteiler k.V. eff.	Elektrometer k.V. eff.	Spannungsteiler k.V. eff.	berechnet k.V. eff.
0	6,4	0,265	12,8	12,7	12,74
30	14,0	0,40	19,2	19,2	19,1
40	25,1	0,53	25,8	25,5	25,5
50	38	0,66	31,6	31,6	31,8
60	56	0,80	38,5	38,4	38,2
70	75	0,93	44,5	44,6	44,6
80	98	1,05	50,8	50,8	50,9
90	125	1,19	57,4	57,0	57,3
100	152	1,33	63,5	64,0	63,7
108	175	1,45	—	69,4	68,8

Spalte 1: Primärspannung des Transformators, gemessen mit Hitzdrahtvoltmeter Hartmann & Braun.

Spalte 2: Die Ausschläge des Elektrometers (Heydweiller) steigen quadratisch mit der Spannung an.

Spalte 3: Teilspannung, gemessen am Abzweigwiderstand $0,916 \cdot 10^6$ Ohm, Gesamtwiderstand des Spannungsteilers $43,6 \cdot 10^6$ Ohm. Teilverhältnis $\frac{43,6}{0,916} = 48$, Meßinstrument Elektrometer bis 1500 Volt.

Spalte 4: Gesamtspannung aus den Ausschlägen des Elektrometers nach früher vorgenommener Eichung.

Spalte 5: Gesamtspannung, erhalten durch Multiplikation der Teilspannung mit dem angegebenen Teilverhältnis ($\times 48$).

Spalte 6: Sekundärspannung, berechnet aus primärer Spannung und dem auf dem Transformator angegebenen Übersetzungsverhältnis (140000 : 220). Das Übersetzungsverhältnis wurde mit dem Meßtransformator bei 20000 Volt nachgeprüft.

Die beiden Spannungsmessungen Spalte 4 und 5 stimmen unter sich und mit den berechneten Werten Spalte 6 innerhalb der Meßfehler, von 1—2 Proz. überein.

In gleicher Weise wurde die Sekundäreffektivspannung des Transformators bei 500 Perioden mittels Elektrometer und Spannungsteiler bestimmt. Über das Ergebnis soll später im Zusammenhang mit Messungen der Scheitelspannung berichtet werden.

Verfahren zur Messung von Scheitelspannungen.

Die Kenntnis des Scheitelwertes einer Wechselspannung ist bei einer Reihe physikalischer Erscheinungen erforderlich. Außer bei der hier untersuchten Frage nach der Grenzwellenlänge ist auch bei Funkenschlagkeiten, Prüfung der Durchschlagsfestigkeit von Isolationsstoffen usw. nicht die Effektiv-, sondern die Scheitelspannung für den Vorgang bestimmend. Meist begnügt man sich aber mit der Messung der Effektivspannung und rechnet diese durch Multiplikation mit dem Scheitelfaktor (für sinusförmige Wechselströme $\sqrt{2}$) in Maximalspannung um. Bei nicht sinusförmigen Spannungskurven, wie sie beispielsweise bei der einseitigen Belastung eines Transformators mit einer Röntgenröhre immer vorliegen, kann der Scheitelfaktor zwischen 1,3—1,8 schwanken. Eine exakte Bestimmung einer Scheitelspannung setzt also bisher immer die Kenntnis der Kurvenform voraus. Dabei kann aus einer oszillographischen Aufnahme der Primärspannung nicht ohne weiteres auf den Spannungsverlauf auf der Sekundärseite des Transformators geschlossen werden. Es können, wie die folgenden Messungen gezeigt haben, die Scheitelfaktoren auf der Nieder- und Hochspannungsseite in bestimmten Fällen um 30 Proz. und mehr differieren.

Es wurden in den letzten Jahren eine Reihe Verfahren zur direkten Scheitelspannungsmessung entwickelt. Die meisten sind vereinfachte Oszillographen, vereinfacht insofern, als nur die maximale Breite eines Lichtbandes, die größte Ablenkung

eines Kathodenstrahles usw. als Maß für die Scheitelspannung dient und die sonst zur Analyse der Schwingungen notwendige Zeitbewegung wegfällt. Anordnungen dieser Art sind beschrieben durch Estorff¹⁾: vereinfachter Bifilar-Oszillograph, Dawes²⁾: Saitenelektrometer, Samson³⁾ und J. E. Lilienfeld⁴⁾: Braunsche Röhre.

Ein prinzipiell neues Verfahren zur Scheitelspannungsmessung mittels einer Glühkathodenröhre wurde von Sharp und Doyle angegeben.⁵⁾ Da diese Methode bei der vorliegenden Untersuchung zur Messung der Scheitelspannung vergleichsweise verwendet wurde, soll auf das Prinzip derselben kurz eingegangen werden.

Legt man einen Kondensator in Reihe mit einem Ventil an eine Wechselspannung, so lädt er sich, da eine Entladung nicht stattfinden kann, auf den Scheitelwert der Spannung auf. Die Schaltung zeigt Fig. 2.

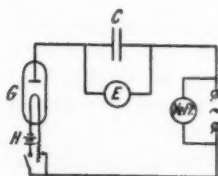


Fig. 2.

Das Ventil ist mit G , der Kondensator mit C bezeichnet. Als Ventil verwendet man eine Glühkathodenröhre, bei Benutzung einer Sende- oder Verstärkerröhre wird das Gitter zweckmäßig mit der Glühkathode verbunden.

Die Heizung der Kathode erfolgt durch die mit H angeordnete Batterie (bei späteren Schaltbildern nicht eingezeichnet). Die Spannung, auf die der Kondensator C aufgeladen wird, mißt man durch ein statisches Voltmeter E . Falls das verwendete statische Instrument genügend eigene Kapazität hat, kann man auf die Zuschaltung eines weiteren Kondensators verzichten. Im übrigen kann dasselbe statische Voltmeter zur Messung der Effektiv- und Scheitelspannung benutzt werden, in dem einen Falle liegt das Instrument bei kurz geschlossenem Ventil unmittelbar an der zu messenden Spannung, nach Aufhebung des Kurzschlusses zeigt das Instrument die Scheitelspannung an. Das Verhältnis

1) Estorff, Elektrotechn. Zeitschr. 37. S. 60 u. 76. 1916.

2) Dawes, Proc. Am. Inst. El. Eng. 1916.

3) Samson, Ann. d. Phys. 55. S. 608. 1918.

4) J. E. Lilienfeld, a. a. O.

5) Sharp u. Doyle, Proc. Am. Inst. El. Eng. 1916. Ref. Elektrotechn. Zeitschr. 38. S. 588. 1917.

der beiden abgelesenen Spannungen gibt ohne weiteres den Scheitelfaktor.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit der beschriebenen Auflademethode nach Sharp und Doyle primär und sekundärseitig am Transformator die Scheitelfaktoren bestimmt. Primär wurde die Effektivspannung durch ein Hitzdrahtvoltmeter (Hartmann & Braun), die Maximalspannung durch ein Wulffsches Saitenelektrometer gemessen. Als Ventil diente eine Telefunken-Senderöhre (Type R. S. 5). Zur Scheitelspannungsmessung auf der Sekundärseite wurde das schon erwähnte Elektrometer nach Heydweiller in Serie mit einem für Hochspannung brauchbaren Glühventil gewöhnlich an die halbe Spannung des Transformators gelegt, oder es wurde an einer am Spannungsteiler abgenommenen Teilspannung gleichzeitig Effektiv- und Scheitelspannung gemessen. Als Ventile wurden dabei Senderöhren Type R. S. 18 (Telefunken), für Spannung über 10 k.V. Glühventile der Firma Koch & Sterzel verwendet.

Zu bemerken ist, daß natürlich Ventile einschließlich Heizbatterie oder Heiztransformator und statisches Voltmeter sehr gut isoliert sein müssen. Beim Abschalten der Spannung muß das Elektrometer weiter eine Zeitlang dieselbe Spannung anzeigen. Ein rascher Abfall zeigt, daß die Isolation nicht genügt. Bei sehr guter Isolation der Meßanordnung besteht dagegen wieder die Gefahr, daß das Elektrometer sich auf zu hohe Werte einstellt, beispielsweise auf momentane Überspannung, wie sie bei Einschaltvorgängen usw. auftreten. Auch beim Einregulieren niederer Spannungen am Transformator zeigt das Scheitelspannungsvoltmeter, falls die Isolation gut ist, leicht einen zu hohen Wert. Man tut deshalb gut, das Elektrometer vor jeder Ablesung einmal zu entladen.

Im übrigen sind die Angaben der beschriebenen Scheitelspannungsmeßanordnung unabhängig von der Frequenz und Kurvenform des Wechselstroms, ebenso von der Art und der Heizung des Ventils. Die Meßgenauigkeit ist bedingt durch die Art des verwendeten Elektrometers, bleibt also gewöhnlich bei Hochspannung relativ gering (einige Proz.). Der Meßbereich ist ebenfalls durch die Art des verfügbaren Elektrometers gegeben, in Verbindung mit dem beschriebenen Spannungsteiler lassen sich jedoch Scheitelspannungen bis 100 k.V. und mehr bestimmen.

Im Bestreben, die Meßgenauigkeit weiterhin zu steigern, wurde auf Anregung von Hrn. Lilienfeld folgendes Verfahren durchgebildet. Die prinzipielle Schaltung zeigt Fig. 3.

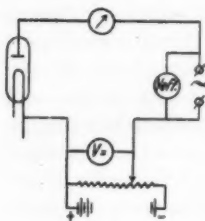


Fig. 3.

Die Wechselspannung wird dabei durch eine variable Gleichspannung über ein Glühventil kompensiert. Die Methode soll weiterhin als Kompensationsmethode bezeichnet werden. Die Gleichspannung liegt mit ihrem positiven Pole an der Glühkathode, ist also immer derjenigen Halbwelle des Wechselstromes entgegen-gerichtet, die vom Ventil durchgelassen wird. Ohne Gegenspannung fließt im Ventilkreis ein Strom (pulsierender Gleichstrom), dessen Größe für eine bestimmte Röhrenheizung durch die Charakteristik der Röhre und die Größe der Wechselspannung bestimmt wird (Röhrenvoltmeter). Doch ist nur für sinusförmige Spannungskurven der Röhrenstrom ohne weiteres ein Maß für die anliegende Wechselspannung. Bei unbekannter Kurvenform läßt sich im Röhrenstrom keine eindeutige Spannung zuordnen. Bei Kompensation jedoch ist unabhängig vom Spannungsverlauf, Frequenz, Ventilart und Heizung des Ventils der Meßkreis stromlos, sobald die Gleichspannung gleich der maximalen Scheitelspannung ist.

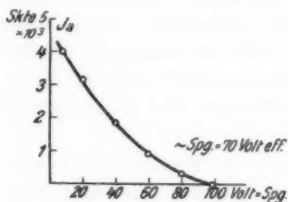


Fig. 4.

Steigert man die Gleichspannung allmählich, von Null anfangend bei konstanter Wechselspannung, so nimmt der Röhrenstrom J_a in der in Fig. 4 dargestellten typischen Form ab. Die Effektiv-Wechselspannung betrug bei dem durch die Kurve wiedergegebenen Fall 70 Volt.

Als Nullinstrument kam ein Drehspulgalvanometer S. & H. ($1^0 = 1,57 \times 10^{-7}$ Amp.) zur Verwendung. Ohne Gegenspannung betrug der Röhrenstrom in diesem speziellen Falle 1,59 M.-Amp. Das Instrument mußte deshalb bis zur fast völligen Kompensation geschuntet werden. Bei 98,0 Volt betrug der Ausschlag noch 4^0 , bei 98,6 Volt wird der Strom gleich Null. Die Genauigkeit, mit der der Scheitel-

wert in diesem Fall ermittelt werden konnte, beträgt 2—3 Promille und hängt nur von der Empfindlichkeit des Nullinstruments und der Güte des Gleichspannungsvoltmeters ab.

Auf die Komplikationen, die durch die Elementwirkung des Glühventils beim Messen kleinerer Spannungen (unter 50 Volt) entstehen, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Mit der Kompensationsmethode wurden bei der vorliegenden Untersuchung die Scheitelwerte der am Spannungsteiler abgenommenen Teilspannung bestimmt. Zur Kompensation wurde dabei die Gleichspannung der schon erwähnten Hochspannung-Gleichstrommaschinen verwendet. Es konnten damit Scheitelspannungen bis 10 k.V. direkt kompensiert werden. Die Ventile waren dieselben, wie die bei der oben besprochenen Auflademethode von Sharp und Doyle.

Die Hochspannung der Maschine konnte, wie bereits erwähnt, durch ein Drehpulgalvanometer mit entsprechend hohen Vorschaltwiderstand auf 3—5 Promille genau bestimmt werden. Die Spannung wurde durch Verändern der Erregung eingestellt. Bei der Kompensation einer unbekannten Wechselspannung geht man am besten so vor, daß man die Gleichspannung zunächst zu hoch nimmt und erst allmählich verringert. Dann genügt ein minimales Unterschreiten der Scheitelspannung, um im Nullinstrument einen Ausschlag hervorzurufen.

Vergleichende Messungen mit der Kompensationsmethode und der Auflademethode ergaben bei 50 und 500 Perioden auf etwa 1 Proz. Übereinstimmung. Die Kompensationsmethode war jedoch an Genauigkeit stets überlegen, schon aus dem Grunde, weil dabei die Spannungsmessung durch ein Drehspulinstrument ausgeführt wird.

Untersuchungen am Röntgentransformator.

Im folgenden soll über einige Messungen berichtet werden, die unter Benutzung der bisher beschriebenen Effektiv- und Scheitelspannungs-Meßmethoden an demselben Röntgentransformator ausgeführt wurden, mit dem Hr. Lilienfeld zu der in der Einleitung ausgeführten Beobachtung gekommen war. Das Schaltbild zeigt Fig. 5.

G ist der Wechselstromgenerator von 50 bzw. 500 Perioden, dessen Spannung durch Verändern der Erregung eingestellt wird. Die verwendeten Generatoren hatten folgende Werte:

Frequenz	Höchstspannung	Strom	Leistung
50	110 Volt	32 Amp.	3,5 k.V. A.
500	100 „	40 „	4,0 k.V. A.

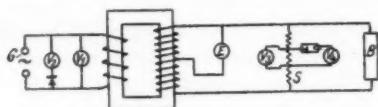


Fig. 5.

Der Transformator, ein ölgekühlter Hochspannungstransformator der Firma Koch & Sterzel, Dresden, Übersetzungsverh. 220 : 140 000, liegt ohne Vorschaltwiderstand direkt an der Maschine. V_1 mißt die Effektivspannung primär, V_2 in der Anordnung nach Sharp oder durch Kompensation die Scheitelspannung primär, V_3 und V_4 die entsprechenden Teilspannungen am Spannungsteiler S . Das Hochspannungselektrometer E (Heydweiller) liegt zwischen geerdeter Mitte des Transformators und einem Hochspannungspol. B ist eine Belastung, gewöhnlich induktionsfreie hochohmige „Multohm“-Widerstände.

Die sekundären Effektivspannungen des Transformators bei 50 Perioden für 20—110 Volt primär sind bereits in Tab. 1 mitgeteilt. Der Transformator war dabei durch einen Widerstand von 30 Megohm belastet. Erhöhung der Belastung bis auf etwa 2 k.V. A. änderte bei 50 Perioden das Übersetzungsverhältnis nur unwesentlich.

Tab. 2 ergibt die sekundäre Effektivspannung desselben Transformators bei 500 Perioden.

Die Angaben des Elektrometers (Spalte 4) und des Spannungsteilers (Spalte 5) stimmen in der durch die Ablesegenauigkeit bedingten Fehlergrenze überein.

Für gleiche Primärspannungen sind die Effektivspannungen des Transformators bei derselben Belastung um durchschnittlich 43 Proz. höher, als bei 50 Perioden. Die folgende

Tabelle 2.

Primärspannung Volt	Sekundärteilspannung		Sekundär gesamt spannung aus	
	Elektro- meter Ausschläge	Spannungs- teiler k.V. eff.	Elektro- meter k.V. eff.	Spannungs- teiler k.V. eff.
20	12,1	0,38	17,8	18,0
30	28,0	0,57	27,3	27,3
40	49,5	0,76	36,2	36,3
50	76,0	0,94	44,8	45,0
60	111,2	1,15	54,2	54,8
70	—	1,33	—	63,8
80	—	1,52	—	72,9
90	—	1,70	—	81,8
100	—	1,90	—	91,0
110	—	2,19	—	100,4

Tab. 3 stellt die Sekundär-Effektivspannung bei 50 und 500 Perioden zusammen. Als Spannung sind dabei die Mittelwerte der am Elektrometer und am Spannungsteiler erhaltenen Beträge angesetzt.

Tabelle 3.

Spannung primär	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110 V.
sekundär 50 Per.	12,8	19,2	25,6	31,6	38,4	44,6	50,8	57,2	63,7	k V.
500 „	17,9	27,3	36,3	44,9	54,6	63,8	72,9	81,8	91,0	100,4 k.V.

Dasselbe zeigt in graphischer Darstellung Fig. 6.

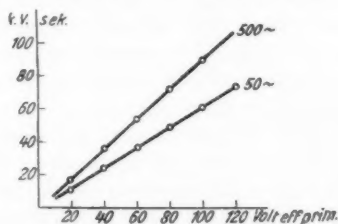


Fig. 6.

Das Übersetzungsverhältnis des Transformators ist bei gleicher Belastung bei 500 Perioden wesentlich größer als bei 50 Perioden. Durch starke Belastung nimmt bei 500 Perioden das Übersetzungsverhältnis des Transformators rasch ab. Bei

konstant gehaltener Primärspannung von 30 Volt ging bei einer Messung die Sekundärspannung von 27,3 k.V. bei vergrößernder Belastung bis auf 20,0 k.V. zurück. 30 Volt primär entspricht bei 50 Perioden 19,0 k.V. sekundär. Durch starke Belastung läßt sich somit auch bei 500 Perioden das Übersetzungsverhältnis auf annähernd denselben Wert wie für 50 Perioden herabdrücken. Bei höheren Spannungen, wie sie bei der Aufnahme von Röntgenspektren zur Anwendung kamen, war jedoch bei allen Belastungen das Übersetzungsverhältnis bei 500 Perioden um 30–40 Proz. größer als bei 50 Perioden.

Bei Betrieb des Transformators mit 500 Perioden änderte sich die Sekundärspannung je nach der Milliamperezahl, mit welcher die Röntgenröhre belastet wurde. Es genügt also bei 500 Perioden durchaus nicht die Spannung primär konstant zu halten, um bei verschiedenem Röhrenstrom dieselbe Röhrenspannung und damit die gleiche Röntgenstrahlenhärte festzulegen. Die von Hrn. Lilienfeld beobachtete Abhängigkeit der Härte von der Milliamperezahl dürfte danach einfach auf die Änderung der Spannung zurückzuführen sein.

Ob die bei höherer Frequenz auftretende höhere Sekundärspannung auf eine Resonanz des Transformators oder auf die bei höherer Frequenz geringere Eisensättigung und veränderte Streuung zurückzuführen ist, soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Es wurden schließlich auch die Scheitelfaktoren bei 50 und 500 Perioden auf der Nieder- und Hochspannungsseite des Transformators in Abhängigkeit von Art und Größe der Belastung untersucht. Bei rein Ohmscher Belastung waren die Scheitelfaktoren bei beiden Frequenzen und bei beliebiger Belastung auf der Primär- und Sekundärseite stets nahe einander gleich und in der Größe 1,40–1,43.

Bei Belastung des Transformators mit einer Röntgenröhre weichen jedoch die primären und sekundären Scheitelfaktoren je nach Frequenz und Röhrenstrom stark voneinander und von 1,41 ab. Es wurden hierbei Scheitelfaktoren von 1,3–1,9 wiederholt beobachtet. Die Abweichungen zwischen primär und sekundär gemessenen Scheitelfaktoren betrugen bis 39 Proz.

Die Kenntnis der Sekundär-Effektivspannung allein genügt also zur Bestimmung der maximalen Röhrenspannung durchaus nicht; auch läßt sich aus dem primär-bestimmten

Scheitelfaktor nichts über die sekundäre Scheitelspannung aussagen. Es muß vielmehr bei jeder Veränderung der Betriebsbedingungen unmittelbar auf der Hochspannungsseite Effektiv- und Scheitelwert der Wechselspannung gemessen werden. Ohne eine direkte Messung können beim Betrieb eines Transformators mit Wechselströmen verschiedener Frequenz keinerlei Aussagen über Funkenschlagweiten, Röntgenspektren usw. gemacht werden.

Röntgenspektren bei 50 und 500 Perioden.

Trotzdem die im letzten Abschnitt mitgeteilten Spannungsmessungen am Transformator eine genügende Erklärung für die von Hrn. Lilienfeld beobachtete Verschiebung der Grenzwellenlänge gaben, wurden zur Kontrolle bei nunmehr direkt am Hochspannungselektrometer und am Spannungsteiler festgehaltener Effektiv- und Scheitelspannung Röntgenspektren unter Veränderung der Frequenz und anschließend bei bestimmter Frequenz bei verschiedenem Röhrenstrom aufgenommen.

Die Schaltung der Röntgenröhre stimmt im wesentlichen mit der von Hrn. Lilienfeld benutzten überein (a. a. O., S. 130—134). Die Primärspule des Transformators liegt direkt ohne Vorschaltwiderstand an dem Wechselstrom-Generator. Die Sekundärseite des Transformators liegt unmittelbar an Anode und Lochkathode der Lilienfeldröhre. Auf eine Gleichrichtung des Wechselstroms durch vorgeschaltete Ventilröhre oder durch rotierenden Schalter wird also verzichtet. Die Spannung des Zündtransformators wird durch einen im Primärkreis desselben liegenden Widerstand eingestellt.

Der zur Heizung der Glühkathode der Röntgenröhre dienende Heiztransformator wird von einem getrennten Wechselstrom-Umformer von 50 Perioden betrieben. Die Heizung erfolgte bei allen späteren Aufnahmen unverändert mit 13,5 Ampere. Beim Betrieb der Röhre in der durch Fig. 7 wieder-

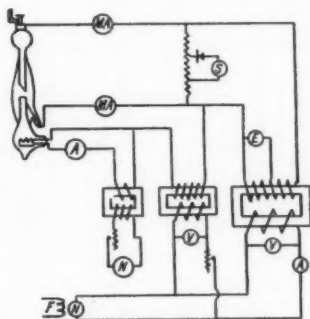


Fig. 7.

gegebenen Schaltung lassen sich Röhrenstrom und Röhrenspannung in bekannter Weise unabhängig voneinander einstellen.

Die Röntgenspektren sind mit dem Seemannschen Spektrographen in Schneidenanordnung¹⁾ aufgenommen. Der Schwenkbereich des Spektrographen war so eingestellt, daß nur der kurzwellige Teil des Spektrums von etwa 0,5 Å.-E. abwärts zur Abbildung kam. Als reflektierender Kristall wurde Steinsalz verwendet. (Gitterkonstante $d = 2,814 \cdot 10^{-8}$ cm). Die Belichtungszeiten der Spektren liegen je nach dem Röhrenstrom und der Röhrenspannung zwischen 20–120 Min. Bei Verwendung eines Verstärkungsschirmes (Calicium-Wolframat) verringerte sich die Aufnahmedauer auf etwa ein Drittel der angegebenen Zeit. Die Auswertung der Spektren erfolgte auf Grund von Aufnahmen der Wolfram- und Platin-K-Strahlung. Außerdem kann bei allen Spektren die Silberabsorptionsgrenze als Bezugslinie gewählt werden.

Der gestellten Aufgabe entsprechend wurden zunächst Spektren bei konstanter Röhrenspannung mit Wechselstrom von 50 und 500 Perioden aufgenommen. Die Zahl der Vergleichsaufnahmen beträgt über 30. Die folgende Tab. 4 stellt Röhrenspannung, Strom, Frequenz, ferner die berechnete und aus der Aufnahme erhaltene Grenzwellenlänge für einige Aufnahmen zusammen.

Tabelle 4.

Aufn.-Nr.	Frequenz	Primärspannung Volt	Sekundärspannung k.V. eff.	Scheitelfaktor	Scheitelspannung k.V.	Röhrenstrom M.-Amp.	λ_0 gemessen Å.-E.	λ_0 berechnet Å.-E.
18	50	63,0	40,0	1,43	57,2	6,0	0,217	0,215
19	500	32,5	40,0	1,41	56,4	6,0	0,217	0,218
20	500	63,0	66,7	1,32	88,0	6,0	0,143	0,140
24	500	56,5	60,0	1,38	82,9	5,5	0,145	0,146
25	50	94,0	60,0	1,45	87,0	5,5	0,142	0,141
27	50	110,0	70,0	1,43	100,5	3,0	0,123	0,122

Bei Aufnahme 18 und 19 wurde die Röhrenspannung gemessen am Elektrometer und am Spannungsteiler auf 40 K.V. konstant gehalten. Die Frequenz war bei Aufnahme 18 50 Perioden, bei Aufnahme 19 500 Perioden. Die Scheitelfaktoren

1) A. Seemann, Ann. d. Phys. 49. S. 470. 1916.

und damit auch die Scheitelspannungen waren ebenfalls nahe einander gleich. Die erzielten Spektren sind völlig identisch, sowohl in bezug auf Grenzwellenlänge, als auch Intensität. λ_0 ist bezogen auf die Silberabsorptionsgrenze ($0,485 \cdot 10^{-8}$ cm) 0,217 Å.-E. Für die Scheitelspannung von 57,2 kV. erhält man aus dem Quantenansatz $\lambda_0 = \frac{12,8}{57,2} = 0,215 \cdot 10^{-8}$ Å.-E. Die berechnete und gemessene Grenzwellenlänge stimmen also innerhalb der Beobachtungsfehler überein. Die Frequenz ist somit ohne jeden Einfluß auf die Grenze des kontin. Spektrums. Die von Hrn. Lilienfeld beobachtete Verschiebung ist ausschließlich durch die Spannungserhöhung bei 500 Perioden vorgetäuscht. Bei den Aufnahmen 18 und 19 waren die zu 40 k.V. eff. erforderlichen Primärspannungen bei 50 Perioden 63,0 Volt, bei 500 Perioden nur 32,5 Volt.

Wurde bei 500 Perioden die Primärspannung auf 63 Volt erhöht, so trat die Verschiebung der Grenzwellenlänge sofort ein. (Aufnahme 20.) Wie auf dem Spektrum zu sehen ist, liegt jetzt die Grenzwellenlänge um mehrere Millimeter näher am Durchstoßungspunkt. λ_0 beträgt 0,143 Å.-E., Aufnahme 18 und 20 stellen somit den von Hrn. Lilienfeld untersuchten Fall gleicher Primärspannung bei verschiedener Frequenz dar. Die Messung der Sekundärspannung zeigt aber, daß bei Aufnahme 20 die Effektivspannung auf 66,7 k.V., die Maximalspannung auf 88,0 k.V. gestiegen ist. Nach dem Quantenansatz entspricht 88,0 k.V. einer Grenzwellenlänge von 0,140 Å.-E.

Bei den Spektren 18, 19, 20 betrug die Stromstärke 6 Mill. Amp. Wurde nun, gleichgültig bei welcher Frequenz, bei gleichbleibender Spannung die Stromstärke geändert, so blieben die Spektrogramme völlig unverändert. Eine Verschiebung der Grenzwellenlänge, ebenso eine Änderung der Schwärzung (Intensitätsverteilung) wurde nicht beobachtet. Waren die Belichtungszeiten so gewählt, daß das Produkt aus Stromstärke und Zeit dasselbe war, so blieben bei konstanter Spannung auch die Gesamtschwärzungen gleich. Es wurden so bei 50 und 500 Perioden bei einer maximalen Röhrenspannung von 57,2 k.V. Spektren bei 1, 2, 4 und 6 Mill. Amp. Strom aufgenommen.

Die ersten Vergleichsaufnahmen sind absichtlich mit relativ niedriger Spannung (40 k.V. eff.) gemacht. Dabei sind die Grenzwellenlängen und damit die Reflexionswinkel so groß, daß auch

geringe Verschiebungen der Grenze meßbar werden. Für Wellenlängen, die kleiner sind als $0,1 \cdot 10^{-8}$ cm nimmt die Meßgenauigkeit rasch ab. Doch dürfte die Unsicherheit der Wellenlängenmessung bei den folgenden Aufnahmen mit höheren Spannungen 2 Proz. nicht übersteigen. Der Fehler der Spannungsbestimmung war jedoch, wie aus dem Vergleich zwischen Elektrometer und Spannungsteiler hervorging, stets unter diesem Betrag.

Aufnahme 24 (500 Perioden) und Aufnahme 25 (50 Perioden) sind bei 60,0 k.V. Effektivspannung gemacht. Die Scheitelfaktoren waren dabei 1,88 und 1,45, die Scheitelspannungen somit 82,8 k.V. und 87,0 k.V. Dem Unterschied der Scheitelspannung entsprechend liegt bei Aufnahme 24 λ_0 bei 0,145 Å.-E., bei Aufnahme 25 $\lambda_0 = 0,142$ Å.-E. In beiden Fällen stimmt die aus der zugehörigen Scheitelspannung berechnete Grenze innerhalb der Versuchsfehler mit dem theoretisch geforderten Wert überein.

Die Stromstärke war bei Aufnahme 27 3 M. Amp. Wurde nun wieder bei festgehaltener Röhrenspannung der Röhrenstrom verändert, so blieben die Spektrogramme vollkommen gleich. Die Grenzwellenlänge war stets eindeutig durch die Scheitelspannung bestimmt. Ein Einfluß der Stromstärke auf die Grenze des kont. Spektrums konnte nie festgestellt werden.

Da Hr. Lilienfeld bei Erhöhung der Frequenz außer der Verschiebung der Grenzwellenlänge auch eine Zunahme der Gesamtstrahlung beobachtet hatte, wurde schließlich unabhängig von den Röntgenspektren ein Vergleich der Strahlungsintensität bei 50 und 500 Perioden vorgenommen. Bei festgehaltener Scheitelspannung wurde die Strahlungsintensität nach der bekannten Ionisationsmethode bei gleichem Röhrenstrom bei Veränderung der Frequenz gemessen. Die Intensitäten waren bei 50 und 500 Perioden bei sonst gleichen Betriebsbedingungen völlig gleich.

Zusammenfassung.

1. Beim Betrieb einer Röntgenröhre mit Wechselstrom von 50 und 500 Perioden wurden von Hrn. Lilienfeld beträchtliche Abweichungen der Grenzwellenlänge von dem durch die bekannte Beziehung $\lambda_0 = 12,3 / V_{\max}$ geforderten Wert beobachtet. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit

der Frage, ob die Verschiebung der Grenzwellenlänge durch die Erhöhung der Entladungs-Frequenz oder durch eine dabei stattfindende Spannungsänderung verursacht wird. Eine Entscheidung der Frage ist nur auf Grund einer Bestimmung des Effektiv- und Scheitelwerts der Röhrenspannung möglich.

2. Zur Messung der Hochspannung wird ein Widerstand-Spannungsteiler beschrieben. Die Gesamtspannung liegt an 10 in Serie geschalteten Multiohm-Widerständen. Aus der an einem Widerstand gemessenen Teilspannung und dem bekannten Verhältnis der Widerstände können mit einer Genauigkeit von 1–2 Proz. Spannungen bis 100 k.V. bestimmt werden. Die beim Unterteilen von Wechselspannungen durch die Kapazität der Widerstände und des Elektrometers verursachten Fehler und die Maßnahmen zu deren Vermeidung sind erörtert. Der Spannungsteiler wurde bis 80 k.V. bei 50 und 500 Perioden mit einem Hochspannungselektrometer nach Heydweiller verglichen.

3. Die Messung der Scheitelspannung erfolgte nach zwei Verfahren: einmal durch eine von Sharp und Doyle angegebene Auflademethode, dann nach einer durch Verwendung eines Glühventils vereinfachten Wechselstrom-Kompensationsmethode. Die Wechselspannung wird hierbei durch eine Gleichspannung über ein Glühventil kompensiert. Der Kompensationskreis wird stromlos, sobald die Gleichspannung gleich der maximalen Wechselspannung ist. Es können mit den hier vorhandenen Mitteln Scheitelspannungen bis 10 k.V. direkt und bei Verwendung des Spannungsteilers bis 100 k.V. und darüber bestimmt werden. Die Kompensationsmethode ist allen anderen Verfahren zur Messung von Scheitelspannungen an Genauigkeit überlegen, da sie die Messung einer Wechselspannung auf die Bestimmung einer Gleichspannung zurückführt.

4. Mit dem entwickelten Verfahren wurden Spannungsmessungen an demselben Röntgentransformator ausgeführt, an welchem Hr. Lilienfeld die erwähnte Verschiebung der Grenzwellenlänge bei Änderung der Frequenz beobachtet hatte. Die Messungen zeigen, daß sich das Übersetzungsverhältnis des Transformators beim Betrieb mit Wechselströmen verschiedener Frequenz außerordentlich ändert. Eine Erhöhung der Wechselzahl von 50 auf 500 Perioden ergab für gleiche Primärspannungen bei gleicher Belastung eine sekundäre Spannungszunahme um

durchschnittlich 40 Proz. Durch starke Belastung nimmt bei höherer Frequenz das Übersetzungsverhältnis des Transformators ab und nähert sich dem für 50 Perioden geltenden Wert.

Die Scheitelfaktoren sind nur unter seltenen Bedingungen auf der Nieder- und Hochspannungsseite des Röntgentransformators einander gleich. Je nach Größe und Art der Belastung wurden Unterschiede bis zu 30 Proz. beobachtet.

5. Die Röntgenspektrogramme bleiben bei konstant gehaltener maximaler Röhrenspannung völlig unverändert, wenn die Frequenz des Betriebsstromes von 50 auf 500 Perioden erhöht wird. Insbesondere kann keinerlei Einfluß der Frequenz auf die Grenze des kontinuierlichen Spektrums festgestellt werden. Ebensowenig ergibt sich eine Beeinflussung der Spektren durch die Entladungs-Stromstärke (Belegungsdichte des Brennflecks). Bei Veränderung der Stromstärke von 1–6 Mill.-Amp., der Spannung im Bereich von 40–100 kV und der Frequenz von 50–500 Perioden wurde die gemessene Grenzwellenlänge stets innerhalb der Fehlergrenze in Übereinstimmung mit dem aus dem Quantenansatz berechnetem Wert gefunden.

6. Die Gesamtstrahlung ist durch die Röhrenspannung und die Röhrenstromstärke bestimmt. Eine Zunahme der Strahlung bei Erhöhung der Frequenz des Betriebsstromes findet nicht statt.

Herrn Prof. Lilienfeld bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet. Auch Herrn Geheimrat Wiener möchte ich an dieser Stelle für das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Gewährung der Mittel bestens danken.

Leipzig, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 16. Juni 1923.)

3. *Zur Elektrizitätsleitung in Kristallen; von Friedrich von Rautenfeld.*

I. Allgemeines.

Der Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit ist bei Kristallen noch weniger bekannt, als bei amorphen festen Körpern, die man meist als feste Lösungen auffassen kann. Im Gegensatz zu diesen mit ihren frei beweglichen Ionen muß man in Kristallen relativ feste Raumbitter annehmen, in deren Punkten sich nach Doelter¹⁾ geladene Atome — Ionen — befinden, vielleicht in Wechselstellung mit Elektronen als verbindenden Teilen nach Stark.²⁾

Jede Leitung der Elektrizität besteht entweder in einseitiger Bewegung von Elektronen oder in ein- oder doppel-seitiger Bewegung von ein- oder mehrfach positiv oder negativ geladenen Ionen. Elektronenleitung findet sich in Metallen und in kristallinen Metallverbindungen als „metallische“ Leitung; Ionenleitung ist von flüssigen Elektrolyten bekannt als „elektrolytische“. Metallische Leitung ist nach Königsberger³⁾ gekennzeichnet durch fünf Merkmale:

1. Es fehlt die elektrolytische Abscheidung nach Faradays Gesetz.
2. Es fehlt die Polarisierung; nur minimale Spannungen können durch Thermokräfte und Peltiereffekte auftreten.
3. Verhalten zu Nernsts Verteilungssatz: Lösungen leiten elektrolytisch, Suspensionen metallisch.

1) C. Doelter, Zeitschr. f. anorg. Chem. 67. S. 387. 1910; auch Wien. Ber. 117. S. 845. 1908; 119. S. 49. 1910; Monatsh. f. Chem. 31. S. 493. 1910; Zeitschr. f. Elektrochem. 14. S. 552. 1908.

2) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik III. S. 193 (NaCl), S. 162 (allg.) 1915.

3) J. Königsberger, Zeitschr. f. Elektrochem. 15. S. 97. 1909; 16. S. 162. 1910.

4. Bei gewisser Temperatur tritt ein Minimum des Widerstandes auf, während bei einheitlichen festen Elektrolyten der Widerstand mit steigender Temperatur nur abnimmt.

5. Kontinuierliche Absorption und Emission, bei Elektrolyten selektive.

Die Abhängigkeit sowohl der elektrolytischen wie der metallischen Leitfähigkeit von der Temperatur läßt sich meist annähernd durch die van 't Hoff'sche Formel¹⁾ darstellen, welche nach Rasch und Hinrichsen²⁾ lautet

$$(1) \quad \frac{dx}{x} = \frac{\nu' dT}{T^2} \quad \text{oder integriert} \quad x = C \cdot e^{-\frac{\nu'}{T}},$$

wo x die Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur und ν' eine Konstante ist, vermutlich eine Wärmegröße.

Nach anderen ist die Leitfähigkeit eine einfache Exponentialfunktion der Temperatur; so findet Benrath³⁾ für Salze

$$(2) \quad \lg x = a + b t.$$

Diese Formeln sind aber nach Königsberger und Reichenheim⁴⁾ für die meisten Fälle nicht ausreichend, indem die Konstante C in Formel (1) linear oder sogar noch quadratisch abhängig von der Temperatur angesetzt werden muß.

Eine theoretische Begründung und die Literatur über Elektrizitätsleitung bis 1907 findet sich in Königsbergers ausführlichem Bericht im Jahrbuch der Radioaktivität.⁵⁾ Seitdem beschäftigten sich folgende Arbeiten mit der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in Kristallen — also nicht z. B. in gepreßten Pulvern — bei höheren Temperaturen:

Verschiedene Kristalle in Plattenform bis zur Temperatur der Verflüssigung untersuchte Doelter⁶⁾; Sulfide, Oxyde und Silikate als Stäbe zwischen 200 und 900° Schilling⁷⁾, Anti-

1) Vgl. F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. u. Chem. 53. S. 229. 1894.

2) E. Rasch u. F. W. Hinrichsen, Zeitschr. f. Elektrochem. 14. S. 41. 1908.

3) A. Benrath, Zeitschr. f. phys. Chem. 64. S. 693. 1908; A. Benrath u. J. Wainoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 77. S. 257. 1911.

4) J. Königsberger u. O. Reichenheim, Phys. Zeitschr. 7. S. 570. 1906; 8. S. 833. 1907.

5) J. Königsberger, Jahrb. d. Rad. u. El. 4. S. 158—194. 1907.

6) C. Doelter, a. a. O.

7) K. Schilling, Inaug.-Diss. Freiburg 1910/11.

monitkristalle bis 100° Planck¹⁾; Gläser, einschließlich Quarzglas, prüften bis 660° Baumeister²⁾, bis 460° Ambronn³⁾ und — neben Nernst-Oxyden — bis 200° Weissenberger.⁴⁾ Kalkspat bis 150° untersuchte Szlenker⁵⁾, Steinsalz bis über den Schmelzpunkt Benrath⁶⁾ und Tubandt⁷⁾ und seine Schüler, bis 130° Röntgen⁸⁾, bis gegen 700° Noack.⁹⁾ Mit Schwermetallverbindungen beschäftigte sich Bädeker¹⁰⁾, mit organischen Salzen Schall¹¹⁾, mit Silbersalzen Tubandt und seine Schüler.⁷⁾ Endlich wurden verschiedene Isolatoren bis zu hohen Temperaturen geprüft von Rasch und Hinrichsen¹²⁾, bis 200° von Dietrich¹³⁾ und teilweise bis 1700° durch v. Pirani und v. Siemens.¹⁴⁾

Mit Wechselstrom haben gearbeitet: Doelter, Schilling, Planck, Ambronn, Szlenker, Benrath, Tubandt, Bädeker, Schall, Rasch und Hinrichsen, v. Pirani und v. Siemens.

Eine anschauliche Vorstellung vom Mechanismus der Leitfähigkeit in Kristallen bildet sich Stark.¹⁵⁾ Nicht nur bei

1) W. Planck, Inaug.-Diss. Göttingen 1913.

2) F. Baumeister, Inaug.-Diss. Rostock 1911/12.

3) K. Ambronn, Inaug.-Diss. Göttingen 1913; Physik. Zeitschr. 14. S. 112. 1913; Acta nova acad. Halle 101. S. 177. 1915; Ann. d. Phys. 58. S. 139. 1919.

4) A. Weissenberger, Ann. d. Phys. 49. S. 481. 1916.

5) K. Szlenker, Inaug.-Diss. München 1913.

6) A. Benrath, a. a. O.

7) C. Tubandt u. E. Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. S. 513. 1914; C. Tubandt u. F. Lorenz, a. a. O. S. 543; C. Tubandt, Zeitschr. f. Elektrochem. 26. S. 358. 1920; C. Tubandt u. S. Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chem. 110. S. 196. 1920; 117. S. 48. 1921; C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe, Zeitschr. f. anorg. Chem. 117. S. 1. 1921. C. Tubandt u. H. Reinhold, Zeitschr. f. Elektrochem. 29. S. 313. 1923.

8) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. 41. S. 449. 1913; 64. S. 1. 1921. Ferner A. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 461. 1923 (Kalkspat, Quarz, Alaune, Nitrate; Theorie). Anm. bei der Korrektur.

9) F. Noack, handschriftl. Inaug.-Diss. Rostock 1919.

10) K. Bädeker, Ann. d. Phys. 22. S. 749. 1907; 29. S. 566. 1909.

11) C. Schall, Zeitschr. f. Elektrochem. 14. S. 397. 1908.

12) E. Rasch u. F. W. Hinrichsen, a. a. O. und Elektr.-Techn. Zeitschr. 1901. S. 155.

13) W. Dietrich, Inaug.-Diss. Göttingen 1909/10.

14) M. v. Pirani u. W. v. Siemens, Zeitschr. f. Elektrochem. 15. S. 969. 1909.

15) J. Stark, a. a. O.

metallischer Leitfähigkeit läßt sich annehmen, daß gewisse, im Kristallgefüge in mehreren symmetrischen Richtungen schwach gebundene Elektronen sich nach gewissen Richtungen fast widerstandslos gleichsam in ganzen Ketten bewegen können, sondern ebenso läßt es sich bei elektrolytischer Leitung denken, daß gewisse Ionen ähnlich in ganzen „Stäben“ wandern können. Einwendungen gegen diese Anschauung machte kürzlich v. Hevesy.¹⁾

Hiernach müßte die Leitfähigkeit nach verschiedenen Richtungen des Kristalls abhängig sein von der Anzahl, also auch vom Abstand der wandernden Teilchen untereinander und von den zu passierenden Nachbarteilchen. Außerdem muß eine gewisse Abhängigkeit von der Temperatur bestehen, insofern deren Steigerung sich in stärkeren Pendelschwingungen der Ionen um ihre Ruhelage äußert, was der Elektronenbeweglichkeit hinderlich, der Ionenbeweglichkeit aber förderlich ist.

II. Steinsalz.

Wegen seines einfachen und am besten bekannten Kristallaufbaues eignet sich zur experimentellen Prüfung dieser Fragen das Steinsalz, während es jedoch in bezug auf Feuchtigkeit und Einschlüsse solche Unsicherheiten mit sich bringt, daß man die Leitung in ihm teilweise als Schmutzleitung bezeichnet hat.²⁾ Trotzdem hatte Braun³⁾ das Verhältnis der Leitfähigkeiten \perp Würfel Fläche zu derjenigen \perp Granatoederfläche zu der \perp Oktaederfläche wie 6:4:3 erhalten. Noack²⁾ fand die Werte 7,8:7,4:5,1. Die Temperaturabhängigkeit hat Noack mit Gleichstrom geprüft und erhält Kurven, die sich dem Exponentialgesetz nähern.

Zur Vermeidung etwaiger Polarisierung wurden nun solche Messungen mit Wechselstrom ausgeführt. Hierzu erwies sich, trotz der hohen zu messenden Widerstände, bei Temperaturen über 600° eine einfache Brückenordnung mit Telephon als ausreichend, wenn der Strom einer Wechselstromsirene entnommen wurde, die ihn ja sinusförmig liefert. Bei einer Frequenz von etwa 1000/sec konnte die Kapazität vernachlässigt werden.

1) G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Phys. X. 2. S. 80. 1922.

2) F. Noack, a. a. O.

3) F. Braun, Wied. Ann. 31. S. 855. 1887.

Als *Material* dienten von der Firma Dr. Steeg & Reuter bezogene, geschliffene Spaltplatten von 2 bis 3 mm Dicke und etwa 2 cm Seitenlänge, die fast gleichmäßig durchsichtig waren, aber nach den Versuchen oft einige Bläschen zeigten, die wohl mit lokaler Erwärmung durch zu starke Ströme zusammenhängen, ohne indes bei Erhitzung ohne Stromdurchgang hervorzutreten. Solche Erwärmung äußerte sich durch erhöhte Leitfähigkeit, sobald die Stromdicke bei 2 mm Plattendicke etwa 4 Milliamp./cm² überstieg.

Als geeignete *Kontakte* für die als Elektroden dienenden Pt-Bleche erwiesen sich — nach ungünstigen Versuchen mit Graphitierung und in Cu-Ringe gepreßtem Graphitpulver — Pt-Belegungen, die durch Zerstäubung auf der rohgeschliffenen NaCl-Fläche hergestellt und an die die Pt-Elektroden angepreßt wurden. Am günstigsten war es, nachdem eine Platte aus dem Exsikkator entnommen war, ohne jede weitere Reinigung sogleich die Bestäubung vorzunehmen.

Die *Erhitzung* fand im wagerechten elektrischen Ofen statt. Eingeführt wurde der Kristall mittels einer Zange¹⁾ aus zwei etwa 40 cm langen und 6 mm dicken Röhren von Marquardtmasse, auf deren Enden Porzellanschuhe gesteckt waren, die mittels einer am anderen Ende der Zange wirkenden Spiralfeder das Präparat zwischen sich festklemmten. Zwischen jedem Porzellanschuh und der zugehörigen Pt-Blechelektrode befand sich noch ein gut ebenes Cu-Scheibchen. Die Zuleitungsdrähte lagen in den Marquardtröhren.

Der Widerstand der Leitung betrug wenige Ohm, die Kapazität der Leitung mit Platte rund $5 \cdot 10^{-6}$ MF., der Leitung allein $6 \cdot 10^{-6}$ MF. Die Frequenz des Wechselstromes betrug 1000 bis 1050 pro sec, hatte aber auf die Ergebnisse keinen merklichen Einfluß. Die Stromstärke durfte 4 Milliamp. nicht übersteigen, ohne den Kristall merklich zu erhitzen, aber auch nicht geringer als 1 Milliamp. sein, da sonst der Ton im Telephon undeutlich wurde.

Die *Genauigkeit* der Temperaturablesung ist auf 2 bis 3° zu schätzen; die Meßgenauigkeit an der Brückenteilung betrug,

1) Hergestellt von Hrn. Werkmeister Wendel im hiesigen Physikalischen Institut.

die ganze Brücke — deren Widerstand etwa 54 Ohm war — = 1000 gesetzt, in der Gegend von

	100	200	300	400	500
etwa	1 Proz.	$\frac{5}{6}$ Proz.	$\frac{2}{3}$ Proz.	$\frac{1}{2}$ Proz.	$\frac{1}{3}$ Proz.

Die Fixpunktkorrektur bringt für das Thermoelement noch eine Unsicherheit von 1 bis 2°; die Korrektur für die Meßbrücke keine merkliche Unsicherheit.

Aus den vielen Meßreihen — z. T. auch mit Gleichstrom — an elf Platten seien einige Mittelwerte für Platte VIII mit Wechselstrom und für Platte XI mit Gleichstrom herausgegriffen. Platte VIII war 1,9 mm dick und ihre Belegungen hatten je 1 cm² Fläche. In die Brückenverzweigung (Fig. 1)

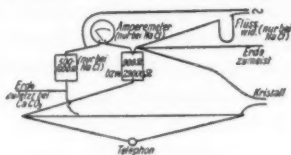


Fig. 1.

gingen rund 2 Milliamp. effektive Stromstärke, die einerseits den Vergleichswiderstand von 900 Ohm, andererseits die Platte von 700 bis 6000 Ohm durchflossen. Der Vergleichswiderstand war ein Wolffscher Präzisions-Stöpselrheostat mit Stufen von 0,1 bis 50 000 Ohm; ausgewählt wurde die in bezug auf Kapazität und Selbstinduktion besonders günstig liegende Gruppe 100 + 100 + 200 + 500 und auch beiderseits der Nachbarstöpsel gezogen. Die erwähnten 2 Milliamp. waren auch nur ein Teil des von der Sirene mit etwa 70 Volt gelieferten Stromes und gingen außer durch die Brückenverzweigung durch einen vorgeschalteten Widerstand von 500 oder 1000 Volt; der größere Teil des Stromes ging parallel dazu nur durch ein Hitzdrahtamperemeter von 16 bis 16 $\frac{1}{2}$ Ohm. Außerdem lag vor sämtlichen Verzweigungen noch ein Flüssigkeitswiderstand von einigen hundert Ohm.

Platte XI hatte die gleichen Abmessungen und Elektroden wie Platte VIII. Ein Akkumulator lieferte den Gleichstrom, welcher nach Passieren eines kleinen Widerstandes zum größeren Teil durchs Amperemeter und zum kleineren durch die Brückenverzweigung in der oben beschriebenen Weise geleitet wurde.

Tabelle 1.

Steinsalz, Platte VIII, verglichen mit 900 Ohm.

Mittel aus ... Ablesungen		Temperatur ° C	Ablesung mm	Absolute Spezifische Leitfähigkeit	
				1/Ohm	1/cm · Ohm
0,2 Amp. 1000 Ohm	2	665	154,5	0,000203	0,00107
	3	709	342,5	0581	306
	2	730	465	0966	508
	2	746	559,5	1415	745
0,2 Amp. 500 Ohm	3	682	219	0312	164
	2	723	414	0784	413
	2	743	537	1290	679
0,1 Amp. 500 Ohm	2	649	108	0135	071
	3	670	175	0236	124
	3	693	266,5	0404	212
	2	711	361	0629	331
"	2	649	115,5	0145	076
	2	688	246	0363	191
	3	709	340	0573	302
	2	720	404	0754	396
	2	732	479,5	1020	538
	2	742	542	1320	694
	2	750	580,5	1540	810
	2	761	632,5	1925	0,01010
0,1 Amp. 1000 Ohm	2	771	691,5	2490	1310
	2	781	739	3150	1660
	2	793	794	4280	2250

Tabelle 2.

Steinsalz, Platte XI, verglichen mit 900 Ohm.

Mittel aus ... Ables.		Temperatur ° C	Ablesung mm	Absolute Spezifische Leitfähigkeit	
				1/Ohm	1/cm · Ohm
0,2 Amp. 1000 Ohm	2	645	082	0,000099	0,00052
	3	667	130	167	88
	5	690	159	270	142
	3	710	280	432	227
	3	730	375	666	351
	3	753	485	1046	551
	3	729	362	630	332
	4	711	276	424	223
	3	692	198	274	144
	3	670	136	175	092
	2	648	085	103	054
	2	630	060	071	037

Die Messungen an Steinsalz (Kurven auf Logarithmenpapier, Fig. 2) ergeben eine gute Übereinstimmung mit dem einfachen Exponentialgesetz Formel (2), S. 618, von 630 bis über 790°, also nahe an den Schmelzpunkt (800°) heran, vgl. Platte VIII, für die sich z. B. die Gleichung ergibt $\alpha = 0,0_{,}152 \cdot e^{0,0287 t}$.

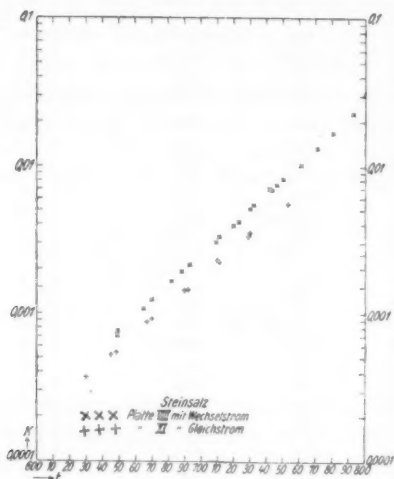


Fig. 2.

III. Kalkspat.

Als Vertreter eines anderen Kristallsystems mit übersichtlichem Bau diente zu weiteren Messungen Kalkspat, an dem bis 150° die Wechselstrommessungen von Szlenker vorliegen.¹⁾ Mit einfacheren Mitteln und daher geringerer Genauigkeit wurde nun hier das Intervall von etwa 230 bis 550° geprüft, gleichzeitig mit Berücksichtigung verschiedener Richtungen im Kristall. Die Platten — Nr. 1 \perp zur Hauptachse, Nr. 2 in der Spaltrichtung, Nr. 3 und 4 \parallel zur Hauptachse geschnitten — waren wieder von Dr. Steeg und Reuter geliefert und stammten vom selben Fundort in Island, freilich nicht vom gleichen Kristall. Platte Nr. 3 ergab sehr wechselnde Werte, da sie scheinbar die Erhitzung schlechter vertrug; des-

1) K. Szlenker, a. a. O.

halb mußte eine Platte Nr. 4 nachbezogen werden, die aber auch in bezug auf Konstanz an Nr. 1 und 2 nicht heranreichte — sollte die Leitfähigkeit \perp zur Hauptachse überhaupt schlechter definierbar sein?

Die Pt-Belegungen wurden ebenso erzeugt wie beim Steinsalz. Die Abmessungen der Platten waren (in Klammern die nach Abänderung der Elektroden):

Platte	Dicke	Elektrode mm \times mm	Wirksame Fläche
1	2,06 mm	$\left\{ \begin{array}{l} a \quad 8 \times 12 \\ b \quad 9 \times 15 \end{array} \right\}$	etwa 100 mm ²
2	2,05 „	a und b 9×13	115 „
3	2,06 „	$\left\{ \begin{array}{l} a \text{ etwa } 7 \times 11 \\ b \quad \left\{ \begin{array}{l} 7,5 \times 11,5 \\ (7 \times 11) \end{array} \right. \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 80 \text{ „} \\ (75) \text{ „} \end{array}$
4	1,7 „	$8,5 \times 12,5$	110 „

Über die Erhitzung und die Meßbrücke vgl. Teil II. Bei letzterer mußte wegen des hohen zu messenden Widerstandes mit 29000 Ohm ($10000 + 10000 + 5000 + 2000 + 1000 + 1000$; teilweise 28000 oder 29900 Ohm) verglichen werden, was die Genauigkeit stark verminderte. Dafür blieb aber der Zweig mit dem Amperemeter und der vor die Sirene gelegte Widerstand ganz fort, da die Stromstärke jetzt nicht über 3 Milliamp. steigen konnte.

Die Genauigkeit der Brückenablesung sank bei Platte 1 und 2 wohl niemals unter 2 Proz. bei 050 mm oder 5 Proz. bei 020 mm oder 10 Proz. bei 010 mm, während sie bei Platte 3 und 4 (||) kaum 6, 15 und 30 Proz. erreichte; so bleiben die Angaben für diese Platten doch recht zweifelhaft. Nachstehende Tab. 3 zeigt die Ergebnisse, wobei einige sehr unsichere Werte weggelassen, im übrigen aber fast nirgends Mittelwerte (*) gebildet sind.

Trotz der Unsicherheit für die Platten \parallel zur Hauptachse bilden die Kurven (Fig. 3) deutlich drei Gruppen, indem die Leitfähigkeit am größten bei der Platte \perp zur Hauptachse ist und am kleinsten bei den Platten \parallel zur Hauptachse, während sie bei der Platte in der Spaltrichtung annähernd das geometrische Mittel (auf logarithmischem Papier das arithmetische!) zwischen jenen beiden bildet. Die drei Kurven sind

Tabelle 3.

Vergleichswiderstand 28000—29900 Ohm.

a) Kalkspat \perp Hauptachse (Platte 1)

Temp. ° C	Ables. mm	Absolute Leitfähigkeit 1/Ohm	Spezif. Leitfähigkeit 1/cm·Ohm
232	008,5	0,0 ₈ 11	0,0 ₈ 22
253	4,5	15	30
264	6	20	40
277	9	31	62
288	11	385	77
301	13	45	90
309	14	485	97
311	15	525	0,0 ₈ 105
*320		63	126
345	25	86	172
356	32	0,0 ₈ 106	212
368	37	127	254
379	48	150	300
*389		174	348
398	57	202	404
409	66	236	472
421	76	275	550
434	88	322	644
447	98	363	726
453	106	397	794
461	113	426	852
468	116	438	876
475	120	456	912
489	139	540	0,0 ₈ 1080
499	155	617	1234
503	154	607	1214
528	186	761	1522
552	217	928	1856

b) Kalkspat in Spaltrichtung (Pl. 2)

Temp. ° C	Ables. mm	Absolute Leitfähigkeit 1/Ohm	Spezif. Leitfähigkeit 1/cm·Ohm
232	002	0,0 ₇ 75	0,0 ₈ 125
241	003	0,0 ₈ 105	175
252	004	14	235
262	005	175	29
272	006	21	35
288	008	27	45
303	011	36	60
318	024	49	815
331	017	59	98
339	020	69	0,0 ₈ 115
346	021	77	128
351	023	80	133
371	031	0,0 ₈ 106	177
386	039	135	225
390	039,5	141	235
403	050,5	174	290
418	056	193	321
430	063	219	365
439	069	240	400
457	077	268	447
459	082	283	472
464	086	297	495
471	083	312	520
*478	(2 gleiche)	328	547
*499		379	632
510	107	413	689
519	126	435	725
521	128	442	746
*540		489	815
553	131	518	864

sich ziemlich ähnlich und lassen sich durch die Formel (1), S. 618, wiedergeben, welche für die oberste Kurve lautet (vgl. die Gerade in Fig. 3¹⁾):

$$\alpha = 0,01995 \cdot e^{-\frac{5756,5}{T}}.$$

1) Bei der Geraden hat ein Punkt versehentlich eine falsche Abszisse: statt bei 0,00128 soll er bei 0,00129 liegen.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Vergleichswiderstand 28 000—29 900 Ohm.

c) Kalkspat || Hauptachse (Platte 3)

d) Kalkspat || Hauptachse (Platte 4)

Temp.	Ables.	Absolute	Spezif.
° C	mm	1/Ohm	1/cm·Ohm
243	002,5	0,0,85	0,0,11
262	003	0,0,11	143
286	006,5	225	29
305	009	31	40
314	011,5	40	52
323	012,5	44	53
372	021	74	96
399	032	0,0,114	0,0,137
417	041	147	162
421	043	155	202
444	023	170	227
(Vergleichswiderst. 20 000 Ohm)			
467	061	224	269
467	065	240	264
527	092	350	385

Temp.	Ables.	Absolute	Spezif.
° C	mm	1/Ohm	1/cm·Ohm
249	002,5	0,0,87	0,0,16
293	004,5	0,0,16	29
318	006	20	37
333	007,5	26	47
362	012	42	755
367	012	42	755
369	013	455	82
386	018	64	0,0,115
419	026	92	166
421	026	92	166
428	029	0,0,100	180
447 u. 448	032	114	205
448	031,5	112	etwa 200
469	043	155	279
484	046,5	168	302
493	049,5	180	323
504	059	215	387
510	059	215	387
531	066	244	439
534	065	240	432
538	068	250	450

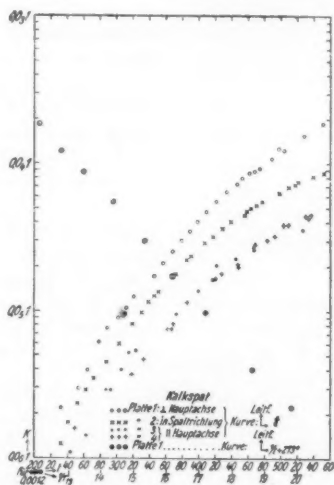


Fig. 3.

Also Kalkspat, dessen Leitfähigkeit nach Szlenker¹⁾ elektrolytisch ist, zeigt eine Temperaturabhängigkeit wie die meisten Isolatoren, während Steinsalz, dessen Leitfähigkeit nach Noack²⁾ mindestens zum großen Teil elektrolytisch ist, die andere Temperaturabhängigkeit einfacher Salze besitzt. Hinsichtlich der Richtung im Kristall scheint es nicht in erster Linie auf das Hintereinanderliegen gleicher oder verschiedener Atome anzukommen, sondern vielleicht auf ihre Beweglichkeit in mehr seitlichen Richtungen — vgl. auch die Bemerkungen von v. Hevesy.³⁾ Der Mechanismus der Leitfähigkeit ist auch durch die Richtungsversuche noch nicht geklärt.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Würzburger Universität ausgeführt. Zu besonderem Danke verpflichtet bin ich Hrn. Professor J. Stark für die Anregung und Unterstützung, sowie Hrn. Professor F. Harms für weitere Unterstützung dieser Arbeit.

Würzburg, Juli 1923.

1) K. Szlenker, a. a. O.

2) F. Noack, a. a. O.

3) G. v. Hevesy, a. a. O.

(Eingegangen 1. August 1923.)

Berichtigung.

In der Notiz „Gegen ein Mißverständnis der Äquivalenzhypothese“ von Aloys Wenzl (Ann. d. Phys. 72. S. 457) muß es statt n_0 (S. 458, Zeile 6 von unten) n , statt „im gravitationsfreien Feld“ (Zeile 2 von unten) „im Punkte P “ heißen.

Namenregister zum Jahrgang 1923.

A.

- Alexandrow, W., Über den kugelsymmetrischen Vakuumvorgang in der Einsteinschen Gravitationstheorie 72, 141.
Auer von Welsbach, C., Über die Öffnungsfunkenspektren und ihre Anwendung in der chemischen Analyse 71, 7.

B.

- Back, E., Zur Kenntnis des Zeemaneffektes 70, 333.
Baerwald, H., Zur Frage des Umladungsmechanismus im Kanalstrahl 70, 255.
Benedicks, C., Magnetische Schutzpanzer aus spiralgewickelttem Eisenblech 72, 236.
Bohr, N., Linienspektren und Atombau 71, 228.
Bratke, E. und E. Waetzmann, Über eine Abart der Jaminschen Interferenzanordnung 72, 501.
Burger, C. H. und L. S. Ornstein, Zur Theorie des Schrotteffektes 70, 622.

D.

- Dieterici, C., Über das Refraktionsvolumen sehr verdünnter Lösungen 70, 558. — Über die Annalen der Physik. IV. Folge. 72.

Dampfdruckverminderung einiger Metallsalze in wäßriger Lösung bei 0 Grad C. 70, 617. — Eine mechanische Theorie der Lösungen 72, 241.

- Dik, H. W. J. und P. Zeeman, Weitere Beobachtungen über eine Beziehung zwischen den Spektren des ionisierten Kaliums und des Argons 71, 199.

Dinkelacker, O., C. Fächthauer und G. Joos, Über Intensität, Verbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien, insbesondere der Absorptionslinie 2537 des Quecksilbers 71, 204.

E.

- Eder, J. M., Die Spektralanalyse der seltenen Erden 71, 12.
Enskog, D., Zur Quantentheorie des Dampfdruckes und der Dissoziation 72, 321.

F.

- Finkelstein-Cukier, J., Über die Spitzenentladung 71, 509.
Fischer, J., Über die Beugungserscheinungen bei sphärischer Aberration 72, 353.
Fischer, V., Differentialformen der Zustandsgleichung und ihre Anwendungen 71, 591.

Försterling, K., Über die Fortpflanzung elektrischer Wellen an einem geraden Metalldraht, der mit einem leitenden Mantel versehen ist 72, 30.

Füchtbauer, C., G. Joos und O. Dinkelacker, Über Intensität, Verbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien, insbesondere der Absorptionslinie 2537 des Quecksilbers 71, 204.

Fürth, R., Dielektrizitätskonstanten einiger wäßriger Lösungen und ihre Deutung nach der Dipoltheorie von Debye. Mit einem Anhang: Dielektrizitätskonstanten einiger biologisch und technologisch interessanter Stoffe 70, 63.

G.

Gans, R., Bemerkung zu meiner Arbeit über Hochvakuumladung 70, 625.

Gleich, G. von, Die allgemeine Relativitätstheorie und das Merkurperihel 72, 221.

Gordon, W. und H. Kalmann, Zur Theorie der Dispersion in einem System asymmetrischer Dipole 70, 121. — Zur Lichtfortpflanzung nach der Relativitätstheorie 72, 421.

Goens, E. und E. Grüneisen, Schallgeschwindigkeit in Stickstofftetroxyd. Eine untere Grenze seiner Dissoziationsgeschwindigkeit 72, 193.

Graffunder, W., Über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Benzol, Aceton, Glycerin von der Temperatur 70, 225.

Grüneisen, E. und E. Goens, Schallgeschwindigkeit in Stickstofftetroxyd. Eine untere Grenze seiner Dissoziationsgeschwindigkeit 72, 193.

H.

Hagenbach, A. und H. Schuhmacher, Symmetrische Linienserien im Eisenspektrum 71, 19.

Hahnemann, W. und H. Hecht, Zurexperimentellen Untersuchung von Telefonen 70, 283.

Halpern, O., Über die Verwendung von selektiv durchlässigen Spiegeln in der Strahlungstheorie 72, 516.

Hecht, H. und W. Hahnemann, Zurexperimentellen Untersuchung von Telefonen 70, 283.

Herzfeld, K. F., Nachtrag zu der Arbeit: Zur Theorie des Kerr- und Faradayeffektes 70, 332.

Hulthén, E., Über das Bandenspektrum des Kohlenoxyds 71, 41.

J.

Jacoby, G., Über die elektrische Polarisation des Dielektrikums 72, 153.

Jaffé, G., Grundriß einer Theorie des anisotropen Strahlungsfeldes II. 70, 457.

Janicki, L. und E. Lau, Über den Einfluß metallischer Oberflächen auf die Spektren von Hg, Cd, He und O 71, 562.

Joffé, A., Elektrizitätsdurchgang durch Kristalle 72, 461.

Joos, G., C. Füchtbauer und O. Dinkelacker, Über Intensität, Verbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien,

insbesondere der Absorptionslinien 2537 des Quecksilbers 71, 204.

Julius, W. H. und M. Minnaert, Kritisches zu Deutungen des Sonnenspektrums 71, 50.

K.

Kallmann, H. und W. Gordon, Zur Theorie der Dispersion in einem System asymmetrischer Dipole 70, 121.

Karolus, A., Untersuchung über das kontinuierliche Röntgenspektrum bei verschiedenen Entladungsfrequenzen 72, 595.

Kirschbaum, H., Über die Intensitätsverteilung und den Ursprung des Bandenspektrums von Stickstoff 71, 289.

Klose, A., Über ausgezeichnete Energiewerte in mechanischen Systemen 72, 67.

Kneser, H., Untersuchungen an einem Glimmlichtgleichrichter für Wechselstrom 72, 519.

Kopp, W., Untersuchung stehender elektromagnetischer Wellen mit ungedämpfter Erregung 72, 525.

Kottler, F., Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen 70, 405. — Elektromagnetische Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen 71, 457. — Berichtigung zu der Abhandlung „Elektromagnetische Theorie der Beugung“ 72, 320.

König, W., Einige Bemerkungen zur Metallreflektion 71, 65.

Kratzer, A., Die Feinstruktur einer Klasse von Bandenspektren 71, 72.

Krüger, K., Mechanische Schwingungssysteme mit Stoßanregung 70, 291.

Kuppenheim, H., Über die Beständigkeit der Phosphoreszenzzentren I 70, 81; II 70, 113. — Nachtrag zu der Arbeit: Über die Beständigkeit der Phosphoreszenzzentren I 72, 564.

L.

Laporte, O., Zur Theorie der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen auf der Erdkugel 70, 595.

Lau, E. und L. Janicki, Über den Einfluß metallischer Oberflächen auf die Spektren von Hg, Cd, He und O 70, 562.

Lindman, K. F., Bemerkung zu der Arbeit von N. Kapzow: „Über die Diffraktion Hertz-scher Wellen in einem Raumgitter“ 71, 424.

M.

Magnus, A., Die spezifischen Wärmen des Kohlenstoffs, Siliziums und Siliziumkarbids bei hohen Temperaturen 70, 303.

March, A., Zur Arbeit H. Kulenkampfs: „Über das kontinuierliche Röntgenspektrum“ 71, 630.

Marx, E., Experimentaluntersuchung über die Glimmlichtverstärkerröhre 70, 257.

Mecke, R., Das Bandenspektrum des Jod 71, 104.

Meißner, K. W., Über einige Gesetzmäßigkeiten im Bogenspektrum des Bleis 71, 135.

Meyer, E., Ponderomotorische Wirkungen von Tonwellen auf resonierende Membranen 71, 567.

Michels, A., Einfluß der Rotation auf die Empfindlichkeit einer absoluten Druckwaage 72, 285.

Mie, G., Das elektrische Feld eines schweren elektrisch geladenen Kugelhens, das um ein Gravitationszentrum kreist 70, 489.

Minnaert, M. und W. H. Julius, Kritisches zur Deutung des Sonnenspektrums 71, 50.

N.

Neuburger, M. C., Über die Dimensionen der Atomkerne und die α -, H^+ -, β - und γ -Strahlung 70, 139.

Niessen, K. F., Zur Quantentheorie des Wasserstoffmoleküls 70, 129.

O.

Ornstein, L. S. und H. C. Burger, Zur Theorie des Schroteffektes 70, 622.

P.

Paschen, F., Die Funkenspektren des Aluminiums. I. Teil 71, 142; II. Teil 71, 537.

Panconcelli-Calzia, G., Ein Verfahren, um graphisch gewonnene Schallaufnahmen auf dem üblichen glyphischen Wege (Sprechmaschine) wieder hörbar zu machen (Paka-Verfahren) 70, 250.

Pedersen, P. O., Über den elektrischen Funken, I. Teil: Funkenverzögerung 71, 317.

du Prel, G., Über Verstärkung von photoelektrischen und Ionisationsströmen mittels der Elektronenröhre 70, 199.

R.

Radt, W. P., Über die Bremsung bewegter Ladungen beim Überfliegen leitender Körper 72, 400.

Ramsauer, C., Die Massenbewegung des Wassers bei Unterwasserexplosionen 72, 265. — Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. II. Fortsetzung und Schluß 72, 345.

Rautenfeld, F. v., Zur Elektrizitätsleitung in Kristallen 72, 617.

Reeb, O., Über eine Methode zur Messung der Dispersion der künstlichen Doppelbrechung 71, 427.

Reinheimer, H., Über das Funkenspektrum des Rubidiums 71, 162.

Runge, C., Über die sogenannten Geister der Spektralgitter 71, 178.

Rupp, E., Über Leitfähigkeitserregung bei Hitzeaustritten der Phosphore 70, 391. — Über erregende Absorption und Tilgung der Phosphore 72, 81.

Rusch, M., Über Lichtbrechung an Gasen im Sichtbaren und Ultrarot ($6,76 \mu$) und Bestimmung der Kalkspateigenschwingung bei $6,76 \mu$ 70, 373.

Rüchardt, E., Über die Umladungen von Wasserstoffkanalstrahlen 71, 377.

S.

Selety, F., Erwiderung auf die Bemerkungen Einsteins über meine Arbeit: „Beiträge zum kosmologischen Problem“ 72, 58.

Siegbahn, M. und Žáček, A., Über die relative Intensität der K-Linien in Röntgenspektren 71, 187.

Sommerfeld, A., Über die Deutung verwickelter Spektren (Mangan, Chrom usw.) nach der Methode der inneren Quantenzahlen 70, 32.

Schmidt, F., Über das Leuchten der Phosphore in hohen elektrischen Feldern 70, 161.

Schmidt, G. und R. Walter, Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. Abhandlung IV 72, 565.

Schumacher†, H. und A. Hagenbach, Symmetrische Linienserien im Eisenspektrum 71, 19.

T.

Thiele, J., Über die zeitliche Änderung der Thermokräfte bei Eisen, Nickel und Kobalt nach dem Ziehen oder Magnetisieren 72, 549.

Trautmann, F., Über den Hochfrequenzwiderstand von geraden Drähten, die mit leitenden Mänteln versehen sind 72, 1.

W.

Waetzmänn, E. und E. Bratke, Über eine Abart der Jaminschen Interferenzanordnung 72, 501.

Waibel, F., Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Hexan und Luft 72, 161.

Walter, R. und G. C. Schmidt, Über die Elektrizitätsleitung von

Salzdämpfen. IV. Abhandlung 72, 565.

Wedeneewa, N., Über Absorption und anomale Rotationsdispersion des Kampferchinons 72, 122.

Wentzel, G., Zur Theorie der Rückdiffusion von β -Strahlen 70, 561.

Wenzl, A., Gegen ein Mißverständnis der Äquivalenzhypothese 72, 457.

Werner, O., Über die Schwächung der sichtbaren Strahlung durch künstlichen homogenen Nebel 70, 480.

Wien, W., Über das Leuchten der Kanalstrahlen 70, 1.

Wommelsdorf, H., Ein neuer Elektrophor 70, 135.

Z.

Žáček, A. und M. Siegbahn, Über die relative Intensität der K-Linien in Röntgenspektren 71, 187.

Zanstra, H., Die Relativierung der Bewegung mit Hilfe der Hypothese von A. Föppl 70, 158.

Zeeman, P. und H. W. I. Dik, Weitere Beobachtungen über eine Beziehung zwischen den Spektren des ionisierten Kaliums und des Argons 71, 199.

L
L
L
C
i
e
v
(n
K
a
d
D
V
ab
de
de

Seitens der General Electric Company in New York unter Beteiligung der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft und des Siemens-Konzerns in Berlin ist der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Berlin C 2, Schloß, Portal III) ein Betrag von zunächst 15000 Dollars zur Verfügung gestellt worden mit dem Ziel, durch einen von der Notgemeinschaft zu begründenden besonderen Ausschuß die wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiete der Elektrophysik zu fördern. Für die Tätigkeit dieses Ausschusses sind, im Einverständnis mit den Stiftern, die nachstehenden Richtlinien erlassen:

1. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verwendet die von der General Electric Company, Schenectady, New York, sowie der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, und dem Siemens-Konzern, Siemensstadt-Berlin, zur Verfügung gestellten Mittel zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der Elektrophysik vorzugsweise bei ihren experimentellen Arbeiten.

2. Die Entscheidung über die Verwendung der Mittel obliegt dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Der Präsident der Notgemeinschaft hat folgende Fachangehörige zu Mitgliedern des Elektrophysik-Ausschusses ernannt:

M. Planck (Vorsitzender), Berlin,
M. v. Laue (stellv. Vorsitzender), Berlin,
J. Franck, Göttingen,
F. Haber, Berlin,
W. Nernst, Berlin,
M. Wien, Jena.

Die drei Stifterfirmen entsenden zu den Sitzungen des Elektrophysik-Ausschusses Vertreter mit beratender Stimme.

3. Anträge, die dem unter 1. gekennzeichneten Zweck entsprechen, sind zu richten an den Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, z. H. des Geschäftsführers Herrn Dr. A. Berliner, Berlin W 9, Linkstraße 23/24.

In den Anträgen ist das in Angriff zu nehmende Problem deutlich zu kennzeichnen; auch ist die beantragte Summe und die Art der Verwendung anzugeben, ebenso in welchen Zeitabständen und in welcher Form (Bank- oder Postscheckkonto, Amt und Nr.) die event. Teilzahlungen erfolgen sollen.

Außerdem ist anzugeben, ob der Antragsteller zusagt, die event. von ihm benötigten Apparate durch die Notgemeinschaft zu beziehen (möglichst mit Angabe der vorgeschlagenen Firma und genauer Katalogbezeichnung).

Schließlich ist anzugeben, ob und wann ähnliche Anträge an andere Stellen gerichtet worden sind, und welche Beziehungen zwischen den verschiedenen Anträgen bestehen.

4. Die bewilligten Mittel können wie folgt verwendet werden:

a) zur Beschaffung von Apparaten und Material (Sachausgaben). Die Mittel dürfen jedoch nicht dazu verwendet werden, dem Staat seine Verpflichtung zur Erhaltung der Institute im arbeitsfähigen Zustand abzunehmen. Sachausgaben, die nicht unmittelbar mit der Lösung des beantragten Problems zusammenhängen, dürfen daher nicht aus der Bewilligung bestritten werden. Die Notgemeinschaft behält

sich das Eigentumsrecht an Gegenständen von erheblichem bleibenden Wert vor;

b) zur persönlichen Entlohnung von Mitarbeitern und Hilfskräften. Der Gesichtspunkt der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses darf im Rahmen der persönlichen Entlohnung Berücksichtigung finden, indem geeigneten Mitarbeitern laufende Vergütungen gewährt werden, durch die ihr Einkommen bis auf die Höhe eines etatsmäßigen Assistentengehaltes gebracht wird;

c) der Elektrophysik-Ausschuß behält sich vor, bei der Bewilligung in geeigneten Fällen den Empfänger einzuladen, bestimmte Bruchteile der bewilligten Summe für die persönliche Lebensführung zu verwenden.

5. Die Anträge sollen sich nicht auf Aufgaben beziehen, deren Lösung eine unmittelbare industrielle Bedeutung zukommt, z. B. also die Ausarbeitung spezieller technischer Verfahren.

Sofern sich aber bei der Verfolgung des wissenschaftlichen Zieles als Nebenresultat ein solches technisches Verfahren ergibt, das der betreffende Forscher auszuarbeiten wünscht, so wird erwartet, daß der Empfänger den Stifterfirmen gemeinschaftliche Gelegenheit zur Ausbeutung des Verfahrens gibt. Er soll deshalb das Verfahren beim Reichspatentamt anmelden und eine Abschrift der Anmeldung an den Ausschluß senden. Wenn die drei Stifterfirmen nicht in angemessener Zeit erklären, daß sie an der Erfindung interessiert sind, so bleibt die Verwertung dem Erfinder überlassen. Wenn Interesse besteht, aber über die Bedingungen für die Ausbeutung der Erfindung keine Vereinbarungen zustandekommen, mit denen sich die Parteien befriedigt erklären, so soll die Erfindung ungeschützt bleiben und veröffentlicht werden.

Außerdem wird von dem Erfinder erwartet, daß er aus den Gewinnen, die ihm die Erfindung bringt, dem Elektrophysik-Ausschuß die empfangene Unterstützung in angemessener Zeit und zwar in voller Höhe, also dem Goldmarkwert entsprechend, zurückzahlt.

6. Der Elektrophysik-Ausschuß verlangt keine ins einzelne gehende Rechenschaft über die Verwendung der bewilligten Summe. Jedoch ist anzugeben, welche Gegenstände von erheblichem bleibenden Wert beschafft worden sind. Im übrigen gilt als Zeugnis sachgemäßer Verwendung der Unterstützung das Zustandekommen einer wissenschaftlich wertvollen Arbeit. Zwölf Sonderabdrucke oder Abschriften dieser Arbeit sind dem Elektrophysik-Ausschuß zur Verfügung zu stellen; dieser wird erforderlichenfalls die Kosten der Herstellung der Abschriften tragen.

In der Arbeit ist ein kurzer Hinweis anzugeben, daß die Arbeit mit den Mitteln des Elektrophysik-Ausschusses der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft geleistet wurde.

7. Alle Auszahlungen erfolgen, dem deutschen Gesetz entsprechend, in Reichsmark. Die Bewilligungen erfolgen in Goldmark und werden zu dem am Zahlungstage gültigen Dollarkurs in Reichsmark umgerechnet.

Der Präsident der Notgemeinschaft

gez. Dr. F. Schmidt-Ott, Staatsminister.

n-
n.
es
n,
n,
en

li-
te
ng

en
so

es
er
aß
ur
im
an
n-
d,
ese
ng
en
nd

e-
uß
in

ne
ne.
n-
h-
er
b-
er-
ler

eit
aft

nt-
rk
ns-

Pfeiffer's

Hoch-Vakuum-Pumpen

aller Art
für Wissenschaft und Technik

Vakua bis zu $\frac{1}{1.000.000}$ mm Hg. Saugleistung bis 50 cbm per Stunde

Neuheit!

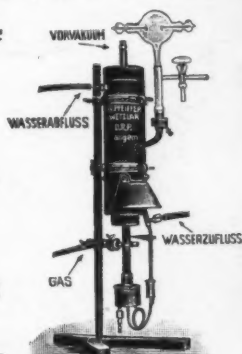
Quecksilber- Dampfstrahlpumpe

System Pfeiffer. D.R.P. angem.

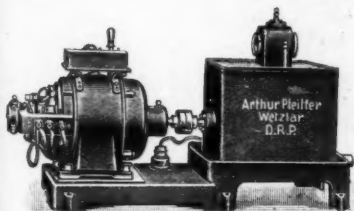
Ganz aus Stahl!

Für Gas und elektrische Heizung

Enorme Leistung!



1:20



1:18

Rotierende Kapsel-Ölpumpen

D.R.P.

Vakuum bis 0,001 mm Hg
Saugleistung bis 10 cbm
per Stunde

Listen auf Verlangen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Fabrik für physikalische, chemische und technische Apparate

NEUE
HOCHVAKUUM-
DIFFUSIONSPUMPE

aus Metall
nach Professor GAEDE

D. R. P. und Auslandspatente ang.



Saugleistung: 15 Liter per Sekunde
Vorvakuum: 20 mm

★

Alleinige Hersteller:
E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a. Rhein · Brüderstraße 7

Sonderliste auf Wunsch!

Metzger & Wittig, Leipzig.

